

ÜBERGANGSMETALL-NANOPARTIKEL
AUF EDELSTAHLÖBERFLÄCHEN ALS
NEUE HETEROGENKATALYSATOREN

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie der Universität Duisburg-Essen

von

DANIEL WOLFGANG WYRWA

geb. in Essen

Essen 2006

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt zu haben.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form als Dissertation eingereicht und ist als Ganzes auch noch nicht veröffentlicht.

Tag der Disputation: 13.06.2006

Vorsitzender: Prof. Dr. R. Zellner (Universität Duisburg-Essen)

1. Gutachter: Prof. Dr. G. Schmid (Universität Duisburg-Essen)

2. Gutachter: Prof. Dr. H. Hofmann (EPF Lausanne, Schweiz)

Alle experimentellen Arbeiten der vorliegenden Dissertation wurden in der Zeit von März 2002 bis Dezember 2005 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen, unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Schmid, durchgeführt.

Danksagung

Die Anfertigung dieser Arbeit wäre ohne die Unterstützung Vieler nicht möglich gewesen. An dieser Stelle möchte ich mich daher bei all denjenigen bedanken, die durch ihre Hilfe sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Bei Herrn Prof. Dr. G. Schmid möchte ich mich sehr herzlich dafür bedanken, dass er es mir ermöglichte, dieses interessante Thema zu bearbeiten. Für seine stets freundliche Bereitschaft zur Unterstützung, sowie für das in mich gesetzte Vertrauen und die gewährte Freiheit in der eigenverantwortlichen Gestaltung der vorliegenden Arbeit, bin ich ihm sehr dankbar.

Herrn Prof. Dr. H. Hofmann (EPF Lausanne, Schweiz) danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferates.

Ein besonderer Dank gilt den Herren Dr. Torsten Reuter und Dr. Stefan Neumeier, die jederzeit bereit waren, engagiert und interessiert mit Rat und Tat fachlich weiterzuhelfen. Ebenfalls danke ich ihnen für die freundschaftliche Beziehung und, neben den fachlichen, auch für viele persönliche Gespräche und Erlebnisse während der letzten Jahre. Herrn Dr. Torsten Reuter danke ich außerdem für die Durchsicht dieser Arbeit und Herrn Dr. Stefan Neumeier insbesondere auch für die Hilfe bei der Anfertigung vieler AFM-Aufnahmen sowie für die kollegiale Zusammenarbeit bei der Praktikumsbetreuung.

Herrn Dr. Steffen Franzka danke ich für die bereitwillige Einführung in die Rastersondenmikroskopie und Herrn Dr. Wolfgang Meyer-Zaika für die freundliche Einführung in die Transmissionselektronenmikroskopie.

Herrn Werner Scholz danke ich für die stets unkomplizierte und äußerst kompetente Hilfe bei der Um- und Neugestaltung der apparativen Aufbauten.

Bei Frau Ursula Giebel möchte ich mich für die Bereitstellung des verwendeten Goldclusters (Au_{55}) sowie für viele fachliche und private Gespräche bedanken.

Frau Barbara Nota danke ich für die unbürokratische Hilfe bei vielen bürokratischen und organisatorischen Problemen.

Weiterhin danke ich allen Mitarbeitern des Institutes, die mich während der praktischen und theoretischen Durchführung dieser Arbeit unterstützt haben.

Der Europäischen Akademie zur Erforschung von Folgen wissenschaftlich-technischer Entwicklungen – Bad Neuenahr-Ahrweiler GmbH danke ich für die finanzielle Unterstützung, im Rahmen meiner dortigen Tätigkeit als wissenschaftlicher Assistent der Projektgruppe „*Nano*“.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie. Sie hat mich während meines gesamten schulischen sowie universitären Werdegangs unterstützt und war stets für mich da, wenn ich sie brauchte. Erst durch ihre Unterstützung wurde mir das Erreichen dieses Zieles ermöglicht.

Meiner Familie in Dankbarkeit

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2	Theoretische Grundlagen	6
2.1	Metallcluster und Metallkolloide	6
2.1.1	Stabilisierung durch Liganden	7
2.1.2	Full-Shell-Cluster	7
2.1.3	Darstellungsverfahren	10
2.1.3.1	Molekularstrahltechnik.....	10
2.1.3.2	Matrixtechnik	10
2.1.3.3	Chemische Reduktion („gestoppte Fällung“).	11
2.2	Katalyse	11
2.2.1	Wirkungsweise von Katalysatoren	11
2.2.2	Homogene und heterogene Katalysatoren	12
2.2.2.1	Vollkontakte	15
2.2.2.2	Trägerkontakte	16
2.2.2.3	Monolithische Katalysatoren	16
2.2.3	Wichtige Prozessgrößen der Katalyse	23
2.3	Oxidative Plasma-Pyrolyse	25
2.3.1	Definition eines Plasmas.....	25
2.3.2	Erzeugung einer elektrischen Gasentladung.....	25
2.3.3	Pyrolyse.....	28
2.4	Charakterisierungsmethoden	28
2.4.1	Optische Mikroskopie (Lichtmikroskopie).....	29
2.4.2	Elektronenmikroskopie	30
2.4.2.1	Transmissionselektronenmikroskopie TEM.....	31
2.4.2.2	Rasterelektronenmikroskopie REM (SEM)	33
2.4.3	Rasterkraftmikroskopie RKM (AFM)	35

3	Diskussion der Ergebnisse	38
3.1	Plasma-Pyrolyse-Apparatur	38
3.2	Aufbau der Katalyse-Apparatur	44
3.3	Substrate.....	46
3.3.1	Auswahl geeigneter Substrate	46
3.3.2	Charakterisierung der unbelegten Substrate.....	47
3.4	Aerosolherstellung und Oberflächenbelegung	53
3.4.1	Aerosolherstellung	53
3.4.2	Einstufige Oberflächenbelegung durch pneumatische Zerstäubung mittels Pralldüse	55
3.4.3	Zweistufige Oberflächenbelegung durch pneumatische Zerstäubung mittels Airbrush-Pistole	59
3.5	Belegung der Oberflächen mit Metall-Nanopartikeln	62
3.6	Katalyseversuche	75
3.6.1	Katalytische Selektivhydrierung von 1,3-Butadien	76
3.6.1.1	Grundlagen.....	76
3.6.1.2	Durchführung und Ergebnisse der Butadien-Hydrierung	81
3.6.2	Katalytische Oxidation von Kohlenmonoxid	97
3.6.2.1	Grundlagen.....	97
3.6.2.2	Durchführung und Ergebnisse der CO-Oxidation	101
3.6.3	Katalytische Reduktion von Kohlenmonoxid	111
3.6.3.1	Grundlagen.....	111
3.6.3.2	Durchführung und Ergebnisse der CO-Reduktion	113
3.6.4	Katalytische Umsetzung eines synthetischen Abgasgemisches	114
3.6.4.1	Grundlagen.....	114
3.6.4.2	Durchführung und Ergebnisse der Abgas-Katalyse	117
3.6.5	Katalytische Reduktion von Stickstoffmonoxid mit Ammoniak.....	119
3.6.5.1	Grundlagen.....	119
3.6.5.2	Durchführung und Ergebnisse der NO-Reduktion.....	122
4	Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick.....	128

5 Experimenteller Teil.....	132
5.1 Darstellung der Cluster und Kolloide	132
5.1.1 Vorbehandlung der Glasgeräte	132
5.1.2 Darstellung des $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ -Clusters	132
5.1.3 Darstellung des Goldkolloid-Sols (16 nm)	134
5.1.4 Darstellung des Goldkolloid-Sols (8 nm)	135
5.1.5 Darstellung des Palladiumkolloid-Sols (15 nm)	136
5.1.6 Darstellung des Platin-Cluster-Sols (2 nm)	137
5.1.7 Darstellung des Rhodium-Cluster-Sols (2 nm)	138
5.2 Darstellung der Kontakte	139
5.2.1 Sprüh-Imprägnierung der Stahlfolien	139
5.2.2 Plasma-Behandlung der belegten Stahlfolien	140
5.3 Charakterisierung der Proben	141
5.3.1 Rasterkraftmikroskopische Messungen	141
5.3.2 Elektronenmikroskopische Untersuchungen (TEM, REM)	141
5.4 Durchführung der katalytischen Umsetzungen	141
5.5 Gaschromatographische Messungen	143
Verwendete Geräte und Chemikalien.....	144
Symbole und Abkürzungen	147
Literaturverzeichnis	149
Veröffentlichungen	157
Lebenslauf	158

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Jahrzehntelang galt die Mikrotechnologie als die Schlüsseltechnologie des 20. Jahrhunderts. Der Bedarf der sich nach wie vor rasant entwickelnden Elektronikindustrie an immer kleineren Strukturen hat, neben dem ebenso großen wissenschaftlichen Interesse, die kontinuierliche Miniaturisierung bekannter und neuer Strukturen immer weiter vorangetrieben (sog. *top-down-Strategie*). Der Verkleinerung sind hierbei aber physikalische Grenzen gesetzt.

Daher war es eine logische Konsequenz, den nächst kleineren Größenbereich, den Nanometerbereich (10^{-9} m), quasi von unten, nach der so genannten *bottom-up-Strategie* zu erschließen. Hierbei werden für die Bildung funktionalisierter Strukturen selbstorganisierende, atomare und molekulare Wachstumsprozesse ausgenutzt. Die Entwicklung der Rastersondenmikroskopie (STM und AFM) in den Jahren 1981 und 1986, durch BINNING, ROHRER, QUATE und GERBER, erlaubte erstmals auch eine bildhafte Untersuchung dieser nanometergroßen Strukturen, was deren Entwicklung einen enormen Schub gab.

Bei der Verkleinerung der Strukturen in den Nanometerbereich treten, aufgrund der stark veränderten elektronischen Struktur solch kleiner Materialien, drastische Veränderungen der bekannten makroskopischen Materialeigenschaften auf.^[1,2] Diese oftmals gewünschten veränderten Eigenschaften äußern sich hierbei häufig in dem Auftreten des so genannten „*Nano-Effekts*“, der streng genommen eine spontan eintretende Änderung der makroskopischen Eigenschaften eines Materials bei Erreichen nanometergroßer Materialdimensionen bedeutet.^[3] So ändern sich beispielsweise bei vielen Metallen unter anderem schlagartig deren elektrische Leitfähigkeit, Schmelzpunkt und magnetische Suszeptibilität.

Die als *Cluster* und *Kolloide* bezeichneten, aus Metallen oder Halbleitermaterialien bestehenden Nanopartikel stellen hierbei eine Brücke zwischen der klassischen Molekülchemie und der metallischen Phase dar. Sie zeigen, innerhalb eines eng begrenzten Größenbereichs, nunmehr durch quantenmechanische Gesetzmäßigkeiten bestimmte Eigenschaften klassischer Halbleiter und werden daher unter anderem als potentielle Materialien für neue Transistoren gesehen.^[4]

Metall-Nanopartikel zeichnen sich aber auch durch ein für heterogen katalysierte Reaktionen günstiges Verhältnis von katalytisch besonders aktiven Oberflächenatomen zu katalytisch inaktiven inneren Atomen aus.^[5] Daher sind Metall-Nanopartikel seit etwa den 70er Jahren des letzten Jahrhunderts in der Heterogenen Katalyse von großer Bedeutung. In die Entwicklung neuartiger, auf Metall-Nanopartikeln basierender Heterogenkatalysatoren werden daher große Erwartungen gesetzt.^[6-11]

Durch die konsequente Weiterentwicklung der durch die Wissenschaft geschaffenen Grundlagen können sich wirtschaftlich wichtige Technologien entwickeln. Wenn dieser Transfer gelingt spricht man von *Nanotechnologie*.^[3]

Die Nanotechnologie hat hierbei bereits viele wichtige Materialien hervorgebracht^[12], die vor allem als Zusätze für andere Stoffe dienen, um deren Eigenschaften gezielt anzupassen und zu verbessern. So wurden zum Beispiel kratzfeste Lacke, abriebfestere und haftungsverbesserte Reifen, schmutz- und wasserabweisende Textilfasern, Keramiken und Farbanstriche, stabilere Baumaterialien und viele andere verbesserte Produkte geschaffen.^[13-16] Aber auch in der Medizin finden Nanopartikel vermehrten Einsatz. Zum Beispiel bei der Oberflächenbeschichtung von Implantaten, um Abstoßungsprozesse zu verhindern und das Verwachsen mit dem natürlichen Gewebe zu fördern. Außerdem bei der örtlich und zeitlich gezielten Freisetzung von Medikamenten (sog. *Drug Delivery*) sowie in der Krebstherapie mit magnetischen Nanopartikeln bei der so genannten *Hyperthermie-Behandlung*.^[3,17,18]

Oft werden für die Entwicklung neuer Materialien mit speziellen Eigenschaften auch bekannte Phänomene aus der belebten Natur genutzt. So haben mittlerweile weithin bekannte nanotechnologische Entwicklungen, wie beispielsweise reflexionsmindernde oder wasserabweisende, selbstreinigende Oberflächenbeschichtungen, die auf dem so genannten *Mottenaugen-Effekt* beziehungsweise dem *Lotus-Prinzip* beruhen, insbesondere in der Automobil-, Bau- und Keramik-Industrie ein beeindruckendes marktwirtschaftliches Potential erreicht.^[15,19-21]

Die Anzahl der Publikationen auf dem Gebiet der Nanowissenschaften gibt einen Eindruck von dem weltweiten, wissenschaftlichen und wirtschaftlichen Interesse an diesem Forschungsgebiet. So wurden in den USA, Japan und Europa

1983 insgesamt etwa 6000, 2002 aber bereits über 95000 Publikationen zu diesem Thema veröffentlicht. Das enorme wirtschaftliche Potential der Nanotechnologie hingegen zeigt sich in der Anzahl weltweiter Patente, die in diesen drei Wirtschaftsregionen angemeldet werden. Während 1983 noch weniger als 5000 Patentfamilien¹ angemeldet waren, so waren es 2002 hingegen bereits über 25000.^[3,22]

Die Nanotechnologie gilt daher mittlerweile als die Schlüsseltechnologie dieses Jahrhunderts. In sie werden große Erwartungen gesetzt, zu denen unter anderem die Lösung globaler Probleme wie beispielsweise wirtschaftlicher Aufschwung, Umweltentlastung und Gesundheitsförderung zählen.

Insbesondere die weiter zunehmende industrielle Entwicklung der führenden Wirtschaftsmächte USA und Europa, aber auch die derzeit sich rasant entwickelnde Industrie Asiens (hier insbesondere Chinas), stellt die Menschheit vor große Umweltprobleme. Der zunehmende Verbrauch nicht regenerativer Ressourcen sowie der Schadstoffausstoß von Industrieanlagen und Kraftfahrzeugen kann nur bedingt durch eine Optimierung der Umsetzungsprozesse selbst gesenkt werden. Daher wird hier die Entwicklung neuer Katalysatoren zwingend erforderlich, um die Ressourcen-Nutzung effektiver werden zu lassen sowie den Schadstoffausstoß zu reduzieren.

Vor diesem Hintergrund ist es naheliegend, neue Katalysatoren unter Ausnutzung des Potentials nanometergroßer Metallpartikel zu entwickeln. Das pneumatische Aufsprühen der Nanopartikel in Form eines Aerosols auf metallische Trägeroberflächen mit anschließender Plasma-Pyrolyse-Behandlung stellt hierbei eine viel versprechende Alternative zu bekannten Systemen dar.^[23] Metall-Nanopartikel, die zuvor auf chemischem Wege in Lösung hergestellt wurden^[1,24], können so auf Metalloberflächen deponiert und von ihrer organischen Ligandhülle befreit werden, um anschließend bezüglich ihrer Eignung als Heterogenkatalysatoren untersucht zu werden.^[25,26]

¹ Alle Patente, die (national und international) mit derselben Priorität (Anmeldedaten der Ursprungsanmeldung) zu einem Ausgangspatent gehören, bezeichnet man als Patentfamilie.^[22]

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es daher, neuartige Heterogenkatalysatoren, basierend auf Edelmetall-Nanopartikeln, aufgebracht auf Metalloberflächen, zu entwickeln und diese auf ihre katalytische Aktivität sowie Selektivität bezüglich ausgesuchter Umsetzungen zu überprüfen.

Um den Einfluss stabilisierender Liganden auszuschließen, sollen zu diesem Zweck ligandfreie Metall-Nanopartikel der Metalle Gold, Platin, Palladium und Rhodium auf das Trägermaterial aufgebracht und fixiert werden. Auf Aluminiumoxid, Aktivkohle, Titandioxid sowie in Aluminiumoxid-Membranen heterogenisierte Gold-, Platin-, Palladium- und Rhodium-Nanopartikel sind wohlbekannt und wurden bereits unter anderem von EMDE^[27], HARMS^[28], KORMANN^[29], und LANTERMANN^[30], erfolgreich als Heterogenkatalysatoren in unterschiedlichsten Katalysereaktionen eingesetzt und untersucht. Im Unterschied hierzu sollen in der vorliegenden Arbeit Nanopartikel der genannten Metalle auf Edelstahloberflächen aufgebracht und fixiert werden. Diese neuartige Form der Heterogenisierung verspricht eine hohe Aktivität und gute Standfestigkeit gegen die Katalysatoralterung und vereinigt die Vorteile eines elektrisch beheizbaren und formstabilen Metallträgers mit denen katalytisch aktiver und selektiver Metall-Nanopartikel. Weiterhin bietet sie eine breite Einsatzmöglichkeit in modernen katalytischen Reaktionen, wie beispielsweise der Abgas- oder Spurengas-Umsetzung, durch einen hohen Gas- beziehungsweise Flüssigkeitsdurchsatz sowie eine besonders leichte Abtrennbarkeit des Katalysators vom Reaktionsgemisch.

Zur Darstellung einer möglichst idealen Metallkatalysator-Oberfläche war es erforderlich ein System zu entwickeln, das es erlaubt, die Metalloberflächen möglichst homogen und dicht mit möglichst einheitlichen Metall-Nanopartikeln zu belegen. Hierzu bietet sich besonders die Aufbringung der Nanopartikel in Form eines Aerosols durch Aufsprühen auf die Metalloberfläche an. Die Erzeugung und Stabilisierung von Nanopartikeln der genannten Edelmetalle ist in den letzten zwei Jahrzehnten gut untersucht worden und wurde insbesondere von LEHNERT durch die Verwendung niedermolekularer Komplexligenanden wesentlich verbessert.^[31] LEHNERT reduzierte die Salze von Gold, Palladium und Platin, basierend auf der wohlbekannten Citratmethode nach TURKEVICH^[32] mit *tri*-Natriumcitrat und stabilisierte die resultierenden Sole mit Hilfe spezieller

Liganden (TPPTS, TPPMS, Sulfanilat). Die so erhaltenen Nanopartikel zeichnen sich durch eine enge Teilchengrößenverteilung und - als Feststoff isoliert - Redispersierbarkeit in Wasser aus, was sie zu idealen Ausgangssubstanzen für eine Aufbringung mittels Sprayverfahren macht.

Zur Erzeugung von Metall-Katalysatoren, basierend auf ligandfreien Edelmetall-Nanopartikeln, war es weiterhin erforderlich, ein System zu entwickeln, das es entweder erlaubt, die instabilen, ligandfreien Metallpartikel auf die Metalloberfläche aufzubringen und dort zu fixieren oder ligandstabilisierte Partikel aufzubringen und diese anschließend von ihrer Ligandhülle zu befreien und zu fixieren. Hierzu bieten sich prinzipiell zwei unterschiedliche Methoden an. Zum einen eine einstufige Spray-Plasma-Pyrolyse, bei der die Ligandhülle direkt bei der Deposition auf die Metalloberfläche mittels eines oxidierenden Plasmas entfernt wird. Hierbei wird das Sol direkt durch die Plasmazone auf das Substrat aufgesprüht. Zum anderen eine zweistufige Methode, bei der die Metall-Nanopartikel zunächst auf die Metalloberfläche aufgesprüht und anschließend im oxidierenden Plasma von ihrer Ligandhülle befreit werden.

Nach erfolgter Darstellung sollen die katalytische Aktivität sowie Selektivität der Katalysatoren anhand technisch wichtiger Reaktionen untersucht werden. Die Ergebnisse können mit bekannten Systemen trägerfixierter Metall-Nanopartikel sowie mit kommerziellen Katalysatoren verglichen werden. Hierzu sollen folgende, technisch wichtige Umsetzungen an den Kontakten durchgeführt werden:

- Katalytische Selektivhydrierung von 1,3-Butadien
- Katalytische Oxidation/Reduktion von Kohlenmonoxid
- Katalytische Umsetzung eines synthetischen Abgasgemisches
- Katalytische Reduktion von Stickstoffmonoxid mit Ammoniak

Die Selektivhydrierung von 1,3-Butadien an Übergangsmetall-Katalysatoren wurde in den letzten vierzig Jahren mechanistisch intensiv untersucht und bietet sich für die Untersuchung sowohl der Aktivität als auch der Selektivität neuer Heterogenkatalysatoren daher besonders an.^[33- 39] Die anderen katalytischen Umsetzungen spielen insbesondere bei der Reinigung von Abgasen aus der Industrie, der Verbrennung fossiler Brennstoffe sowie der Abfallentsorgung eine große Rolle.^[40- 50]

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Metallcluster und Metallkolloide

Der Begriff *Cluster* (engl. für Haufen) stellt eine von COTTON eingeführte Bezeichnung für Verbindungen mit Metall-Metall-Bindungen dar.^[1,51,52] Diese sind jedoch von den Mehrkernkomplexen im Werner'schen Sinne zu differenzieren. Heute bezeichnet man nach einer Definition von SCHMID als Cluster „eine Gruppe von drei oder mehr Atomen, von denen jedes mit mindestens zwei anderen Atomen der Gruppe chemisch verknüpft, also Teil wenigstens eines Ringes ist“.^[1] Cluster-Verbindungen können aus Atomen gleicher oder verschiedener Übergangsmetalle oder Hauptgruppenelementen bestehen (mononukleare bzw. heteronukleare Cluster). Weiterhin besitzen sie eine enge Größenverteilung mit Partikeldurchmessern im einstelligen Nanometerbereich.

Metallcluster stellen eine Brücke zwischen der klassischen Molekülchemie und der Festkörperchemie der Metalle dar. Sie sind wegen ihrer besonderen Bindungsverhältnisse zwischen chemisch kovalenter und metallischer Bindung, ihrer perfekt polyedrischen Strukturen² und ihrer Reaktivität von erheblichem Interesse für die Forschung. Die durch freie Koordinationsstellen bedingte Beweglichkeit von Liganden auf der Polyederoberfläche erlaubt zudem Rückschlüsse auf Transportvorgänge chemisorbierter Atome und Moleküle, beispielsweise bei katalytischen Prozessen.^[53]

Ab einer Teilchengröße von etwa 10 bis 100 nm nimmt die Neigung zur Ausbildung perfekter Strukturen ab. Teilchen dieser Größe werden *Kolloide* genannt. Kolloide sind Stoffe mit polykristallinen unregelmäßigen Strukturen. Sie weisen eine breitere Größenverteilung mit Teilchenabmessungen zwischen 10^{-9} und 10^{-7} m, entsprechend Atomansammlungen mit etwa 10^3 bis 10^9 Atomen, auf. Noch größere Teilchen werden als *Kristallite* bezeichnet, darüber hinaus spricht man bereits von *Festkörpermetall*.

² Dies gilt nur für die so genannten Full-Shell-Cluster (siehe 2.1.2, Seite 7).

2.1.1 Stabilisierung durch Liganden

Cluster und Kolloide kommen entweder ligandfrei („nackt“) vor und bestehen dann nur aus Metallatomen oder sie tragen auf ihrer Oberfläche Liganden. Diese Liganden bilden eine Art Schutzschicht, die den Metallkern abschirmt. Hierdurch können die Partikel nicht mehr zu größeren Aggregaten koagulieren (siehe auch 2.1.3.3 Chemische Reduktion („gestoppte Fällung“), Seite 11). Die Ligandhülle beeinflusst jedoch die Eigenschaften des gesamten Partikels. Dieser Einfluss nimmt mit zunehmender Partikelgröße, das heißt mit abnehmendem Anteil der Oberflächenatome zur Gesamtatomzahl, ab.

Als stabilisierende Liganden enthalten Cluster und Kolloide vorwiegend *thermodynamisch stabilisierende* Moleküle wie Kohlenmonoxid, die fest an die Clusteroberfläche binden und die Partikeloberfläche nahezu quantitativ bedecken. Ferner finden zur *kinetischen Stabilisierung* sterisch anspruchsvolle Moleküle, wie beispielsweise Triphenylphosphin, 1,10-Phenanthrolin oder Cyclopentadienyl Anwendung.

Nackte Cluster und Kolloide haben den Vorteil, dass ihre Eigenschaften nicht durch eine Ligandenhülle beeinflusst werden. Aufgrund ihrer nicht abgesättigten Valenzen an der Oberfläche sind sie jedoch sehr reaktiv und koagulieren leicht zu größeren Aggregaten.

2.1.2 Full-Shell-Cluster

Cluster, die aus 13, 55, 147, 309, 561, das heißt allgemein aus $10 \cdot i^2 + 2$ Atomen aufgebaut sind, enthalten die Metallatome in kubisch oder hexagonal dichtester Packung. Ihre Strukturen stellen Fragmente der entsprechenden Festkörpermetallgitter dar und weisen daher eine für diese Teilchengröße ungewöhnlich hohe Stabilität³ auf.^[1,2]

Da man für dieses Phänomen zunächst keine Erklärung finden konnte, bezeichnete man diese Atomzahlen als „magische Zahlen“. Später fand CHINI, dass dieses Phänomen mit dem Modell so genannter *Vollschalen-Cluster* (engl.:

³ Diese Stabilität ist rein auf geometrische Effekte zurückzuführen. Daneben existiert eine analoge Reihe, die aufgrund der elektronischen Struktur eine erhöhte Stabilität besitzt.

full/closed-shell-cluster) erklärt werden kann.^[54] Die Anzahl N der Atome, aus denen ein Full-Shell-Cluster aufgebaut ist, ergibt sich aus folgender allgemeiner mathematischer Reihenformel:

$$N = 1 + \sum_{i=1}^n (10 i^2 + 2) \quad (1)$$

n : Anzahl der geschlossenen Schalen

Bei abgeschlossener äußerer Geometrie ist ein innenzentriertes Atom von 12 Atomen auf einer Kugelschale umgeben. Ein Beispiel ist der $[\text{Rh}_{13}(\text{CO})_{24}\text{H}_{5-n}]^{n-}$ -Cluster. Mit weiteren 42, allgemein $(10 i^2 + 2)$ Atomen, kommt man zu zweischaligen M_{55} -Clustern ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Co}, \text{Rh}, \text{Pt}, \text{Au}$), beziehungsweise Clustern mit n abgeschlossenen Schalen. Beispiele hierfür sind $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$, $\text{Pt}_{309}\text{phen}^*_{36}\text{O}_{30}$ (vierschalig) oder $\text{Pd}_{561}(\text{phen})_{36}\text{O}_{200}$ (fünfschalig). Abbildung 1 (Seite 9) zeigt einige Beispiele ligandstabilisierter Full-Shell-Cluster.^[55]

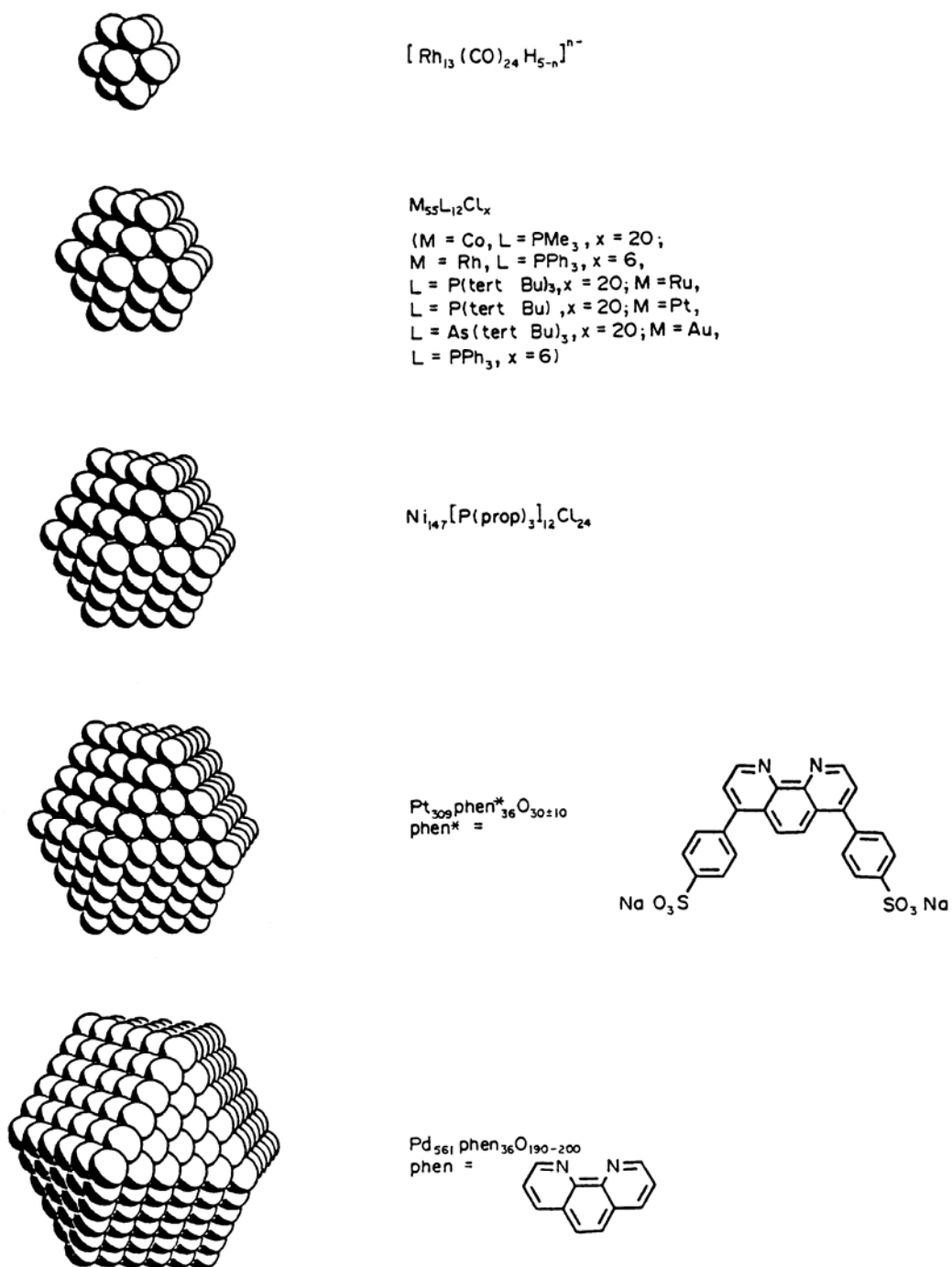


Abbildung 1: Beispiele ligandstabilisierter Full-Shell-Cluster.

2.1.3 Darstellungsverfahren

Man unterscheidet Verfahren zur Darstellung ligandfreier („nackter“) Cluster und Kolloide und solche, die zur Darstellung ligandstabilisierter Cluster und Kolloide geeignet sind. Im Folgenden werden die drei wichtigsten Darstellungsverfahren kurz erläutert.

2.1.3.1 Molekularstrahltechnik

Die Molekularstrahltechnik dient der Darstellung nackter Metallcluster. Das zu untersuchende Metall wird hierbei in einer widerstandsbeheizten Kohlenstoffröhre gegen einen Heliumgasstrom verdampft und der gebildete Atomstrahl mit Überschallgeschwindigkeit in eine Abschreckzone expandiert, in der der heiße Strahl mit kaltem Helium- oder Argongas gekühlt wird. Der gekühlte Gasstrom expandiert erneut in den Kondensationsreaktor, wo sich die Clusterbildung vollzieht. Die Aufenthaltsdauer im Reaktor hängt vom Druck ab und bestimmt die Clustergröße. Am Ausgang des Kondensationsreaktors wird ein kleiner Teil des Gesamtstrahls ausgeblendet und in eine Vakuumkammer (10^{-4} bis 10^{-6} Torr) geleitet. Diese letzte Expansion stoppt das Clusterwachstum. Mit einem Detektor (Flugzeitmassenspektrometer) wird die Masse der Cluster bestimmt. Die Nachteile dieses Verfahrens sind die aufwendige Technik und dass auf diese Weise keine präparativen Mengen an Clustern einheitlicher Größe dargestellt werden können.^[56]

2.1.3.2 Matrixtechnik

Bei der Matrixtechnik werden die zu untersuchenden Metalle im Vakuum verdampft und zur Clusterbildung auf eine Edelgasmatrix kondensiert. Mit dieser werden die Atome und nackten Cluster bei 4 bis 20 K eingefroren. Dadurch bleiben die Metallpartikel getrennt und können mit verschiedenen spektroskopischen Methoden untersucht werden. Infrarot-, Ultraviolett-, Raman-, Fluoreszenz-, Elektronenresonanz-, aber auch Röntgen(EXAFS)- und Mößbauer-Spektroskopie werden eingesetzt, um Auskunft über Struktur- und Bindungsverhältnisse zu erhalten. Jedoch sind auch mit diesem Verfahren keine präparativen Mengen an Clustern einheitlicher Größe zu erhalten.^[56]

2.1.3.3 Chemische Reduktion („gestoppte Fällung“)

Cluster und Kolloide können auch auf dem Wege einer chemischen Reduktion dargestellt werden. Dazu bringt man zunächst Salze derjenigen Metalle in Lösung, von denen Cluster/Kolloide hergestellt werden sollen. Anschließend reduziert man die gelösten Salze, beispielsweise mit Alkoholen, Wasserstoff oder Diboran, zu Atomen. Gleichzeitig bietet man ihnen in der Lösung Liganden an, die an die Oberflächenatome binden. Hierdurch kann man den Prozess der Zusammenballung der Metallatome auf der Stufe der Cluster/Kolloide anhalten („gestoppte Fällung“). Mit dieser Methode sind je nach den gewählten Reaktionsbedingungen präparative Mengen an Clustern/Kolloiden enger Größenverteilungen zugänglich. Allerdings können hierbei ausschließlich ligandstabilisierte Cluster/Kolloide dargestellt werden.^[1,56]

2.2 Katalyse

2.2.1 Wirkungsweise von Katalysatoren

Als Katalysatoren werden Stoffe bezeichnet, die die Gleichgewichtseinstellung einer chemischen Reaktion beschleunigen, ohne selbst dabei verbraucht oder verändert zu werden. Sie sind daher weder Edukte noch Produkte.

Katalysatoren verändern nicht den Gleichgewichtsumsatz, da sie sowohl die Hin- als auch die Rückreaktion beschleunigen. Die beschleunigte Gleichgewichtseinstellung resultiert aus einer Absenkung der Aktivierungsenergie eines bestimmten Reaktionsweges, bevorzugt gegenüber allen anderen möglichen Reaktionswegen, durch den Katalysator.^[52,57,58] Der Einsatz eines Katalysators kann also die Selektivität einer chemischen Reaktion radikal ändern. Die Energieverhältnisse bei einer unkatalysierten beziehungsweise katalysierten Reaktion zeigt Abbildung 2 (Seite 12) in vereinfachter Form.

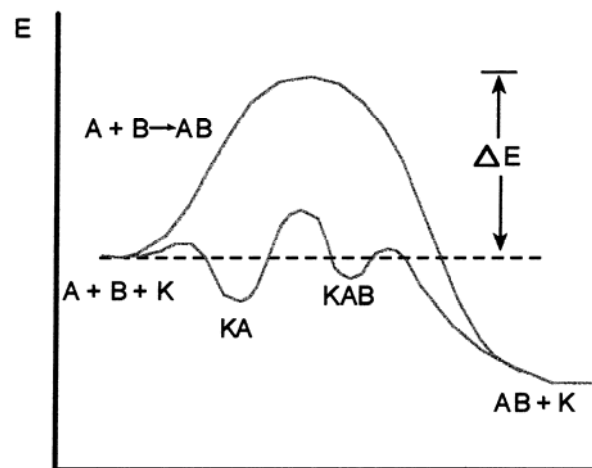


Abbildung 2: Vereinfachte Darstellung der Energieverhältnisse bei unkatalysierter beziehungsweise katalysierter Reaktion von A mit B zu AB (K = Katalysator).

2.2.2 Homogene und heterogene Katalysatoren

Man unterscheidet je nach Art des vorliegenden Katalysatorssubstrats zwischen homogenen und heterogenen Katalysatoren beziehungsweise zwischen homogener und heterogener Katalyse. Homogene Katalysatoren liegen in derselben Phase vor wie die Reaktanden. Dies hat den Vorteil einer nahezu optimalen Durchmischung der Reaktionsmasse, jedoch den Nachteil einer aufwendigen Isolierung der Produkte vom Katalysator.

Heterogene Katalysatoren hingegen liegen in einer anderen Phase vor als die Reaktanden, was den Vorteil einer leichteren Abtrennung des Katalysators von den Reaktionsprodukten bietet. Des Weiteren besitzen trägerfixierte heterogene Katalysatoren eine höhere Stabilität – sowohl mechanisch als auch gegen Katalysatoralterung – als homogene Katalysatoren.

Bei der heterogenen Katalyse umströmen reine Gase, Flüssigkeiten oder Gas-Flüssig-Gemische den festen Katalysator, wobei an dessen Oberfläche (äußere Oberfläche, Porenoberfläche, innere Oberfläche) die chemische Umsetzung der Reaktanden erfolgt.

Alle Mehrphasenreaktionen sind immer Überlagerungen von chemischer Reaktion und physikalischen Transportvorgängen. Hierbei lassen sich sieben Schritte unterscheiden:^[59]

1. *Stoffübergang* der Reaktionspartner durch Diffusion von der Hauptgasströmung an die (äußere) Katalysatoroberfläche
2. *Diffusion* der Edukte in die Katalysatorporen
3. *Adsorption* der Edukte an der (inneren) Katalysatoroberfläche
4. *Chemische Reaktion* der chemisorbierten Spezies untereinander oder mit Edukten aus der Gasphase
5. *Desorption* der Produkte von der (inneren) Katalysatoroberfläche
6. *Diffusion* der Produkte aus den Poren
7. *Stoffübergang* der Produkte durch Diffusion von der (äußeren) Katalysatoroberfläche in die Hauptgasströmung

Diese sieben Schritte kann man in physikalische und chemische Schritte unterteilen. Die Schritte 1, 2, 6 und 7 sind physikalische Vorgänge und daher nur wenig temperaturabhängig. Bei nicht porösen Katalysatoren, wie den in der vorliegenden Arbeit verwendeten Metall-Nanopartikeln, entfallen die Schritte 2 und 6. Bei den Schritten 3 und 5 kann man mittels der Reaktionsenthalpien feststellen, ob es sich um einen physikalischen oder einen chemischen Vorgang handelt⁴. Schritt 4 ist ein chemischer Vorgang und daher stark temperaturabhängig. Dabei lassen sich prinzipiell zwei verschiedene Mechanismen unterscheiden.

Nach *Langmuir-Hinshelwood* werden zunächst beide Reaktionspartner chemisorbiert und reagieren dann miteinander. Anschließend werden die gebildeten Produkte desorbiert. Der Mechanismus nach *Eley-Rideal* geht davon aus, dass nur einer der Reaktionspartner chemisorbiert wird und dann mit einem zweiten Partner aus der Gasphase reagiert.

Katalytisch aktive Systeme müssen über freie Koordinationsstellen verfügen, daher sind bei heterogenen Katalysatoren nur die Oberflächenatome katalytisch aktiv. Die Aktivität eines Feststoff-Katalysators wird hierbei im Wesentlichen durch die Anzahl so genannter *aktiver Zentren* auf dessen Oberfläche bestimmt. Unter aktiven Zentren versteht man besonders exponierte und daher energierei-

⁴ Die Enthalpien chemischer Vorgänge sind normalerweise erheblich größer als diejenigen physikalischer Vorgänge.

che Oberflächenatome, wie Ecken-, Kanten- und Stufenatome, die die Zwischenstufen einer chemischen Reaktion auf der Katalysatoroberfläche stabilisieren. Hierbei bieten diese aktiven Zentren, je nach Struktur der Reaktanden, unterschiedliche sterische und elektronische Umgebungen. Je kleiner die Katalysatorpartikelchen sind, desto höher ist die relative Anzahl an aktiven Zentren auf der Oberfläche und umso größer, energiereicher und reaktiver ist die freie Katalysatoroberfläche (siehe Abbildung 3).^[5,7-9,33,60,69,70]

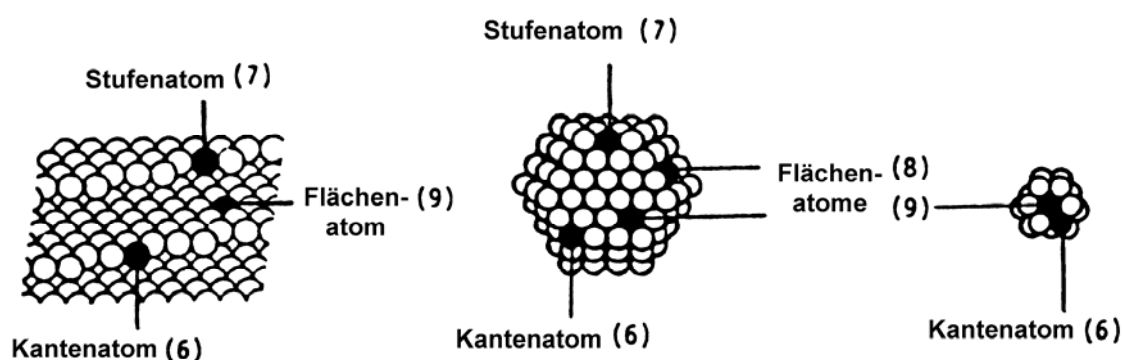


Abbildung 3: Vergleich der Oberflächenatome im Festkörpermotoren und kuboktaedrischen fcc-Metall-Partikeln (in Klammern: Anzahl der nächsten Nachbarn).

Auf der Oberfläche der Elemente der achten bis zehnten Nebengruppe⁵ beispielsweise liegt Wasserstoff dissoziiert in der Lücke zwischen drei benachbarten Oberflächenatomen vor und kann so mit an den Ecken-, Kanten- und Stufenatomen des Metalls koordinierten Spezies reagieren.^[61-63]

Trägerfixierte Cluster und Kolloide nehmen in der heterogenen Katalyse eine Sonderstellung ein, da sie die vorteilhaften Charakteristika heterogener und homogener Systeme vereinen. Sie weisen eine hohe Stabilität und leichte Isolierbarkeit auf und erzielen dabei oft sogar höhere Selektivitäten als homogene Systeme. Aufgrund ihrer geringen Größe bieten sie außerdem eine hohe Anzahl aktiver Oberflächenatome im Vergleich zu ihrer Gesamtatomzahl. Im Idealfall ist dabei, aufgrund der definierten kuboktaedrischen Struktur insbesondere der

⁵ Platin und Palladium können beispielsweise das 700 – 1000-fache ihres eigenen Volumens an Wasserstoff adsorbieren.^[61]

Full-Shell-Cluster, das Verhältnis von Ecken-, Kanten- und Stufenatomen genau bekannt. Ligandfreie Cluster und Kolloide lassen hierbei eine besonders hohe katalytische Aktivität erwarten, da ihre Oberfläche nicht gegen die Reaktanden abgeschirmt ist. So sind quasi „maßgeschneiderte“ aktive und selektive Katalysatoren zugänglich.

Mit der Zeit unterliegt ein Katalysator auch Alterungsprozessen, wie der Umkristallisation oder Sinterung (*thermische Katalysatoralterung*) der Katalysatorsubstanz, die zu einer Verringerung der aktiven Oberfläche führen. Im Falle einer mit der Zeit fortschreitenden Blockierung der aktiven Oberfläche beispielsweise durch Produkte aus Nebenreaktionen spricht man auch von *Katalysatorvergiftung*. Typische Katalysatorgifte, wie Blei-, Schwefel- und Phosphorverbindungen, Kohlenmonoxid, Halogene und viele andere, können bereits in geringsten Konzentrationen die aktive Katalysatoroberfläche schädigen.^[52,57,58] Mit der flächendeckenden Einführung der so genannten *Dreiwegekatalysatoren* in Kraftfahrzeugen (siehe auch 2.2.2.3 „Monolithische Katalysatoren“, Seite 16) mussten daher auch bleifreie und schwefelarme Treibstoffe entwickelt werden.^[41]

Bei den heterogenen Katalysatoren unterscheidet man weiterhin zwischen verschiedenen Katalysator-Arten. Diese sind die so genannten *Vollkontakte*, *Trägerkontakte* und *monolithischen Katalysatoren*.

2.2.2.1 Vollkontakte

Bei den Vollkontakten besteht der gesamte Katalysator aus der katalytisch aktiven Substanz. Diese Art von Katalysator zeichnet sich durch eine einheitliche Oberflächen- und Gesamtzusammensetzung aus. Vollkontakte werden aufgrund ihrer Darstellungsweise auch Fällungskatalysatoren genannt.

Zur Darstellung der Vollkontakte werden zunächst Niederschläge oder Gele aus Lösungen des katalytisch wirksamen Materials ausgefällt. Störende Ionen werden sorgfältig ausgewaschen, da die katalytische Wirksamkeit von Katalysatoren stark von der Reinheit ihrer Oberfläche abhängt. Anschließend erfolgen die Trocknung, Verformung und Aktivierung der Katalysatorsubstanz. Eigenschaften wie die Kristallinität, die Teilchengröße, die Porosität oder die chemische Zusammensetzung der Niederschläge oder Gele lassen sich durch die Herstellungsbe-

dingungen, wie beispielsweise unterschiedliche Temperaturen, Konzentrationen oder pH-Werte bei der Fällung, variieren. Zur leichteren Abtrennung bevorzugt man bei der Herstellung thermisch leicht zersetzbare Anionen, wie zum Beispiel Carbonate, Acetate, Chloride, etc. Bei den Vollkontakten sind sowohl Ein- als auch Mehrstoffkatalysatoren durch Fällung darstellbar. Durch Fällung unter Mischkristallbildung lassen sich auch Mischkatalysatoren, welche sich durch eine besonders hohe Reaktivität auszeichnen, erhalten. Ein bekanntes Beispiel für einen Vollkontakt sind unter anderem die Zeolithe.^[52,57-59]

2.2.2.2 Trägerkontakte

Bei Trägerkatalysatoren wählt man einen Träger mit möglichst großer Oberfläche und geeigneter Porenstruktur und imprägniert ihn mit dem katalytisch aktiven Material. Mögliche Träger sind beispielsweise Aktivkohle, Kieselgel, Aluminiumoxid oder Titandioxid.

Die Imprägnierung erfolgt durch Tränkung des Trägers oder durch Sprühimprägnierung von Formkörpern (Kugeln, Tabletten, Röhrchen, etc.) mit einem Überschuss der Lösung der katalytisch aktiven Komponente, der anschließend durch Abschütten, Abfiltrieren oder Abzentrifugieren wieder entfernt wird.^[58,59]

2.2.2.3 Monolithische Katalysatoren

Großstückige Katalysatoren, so genannte *Monolithe* oder Wabenkörper, eignen sich besonders für die Kraftfahrzeug- und Industrieabgasentgiftung. Besonderes Kennzeichen der monolithischen Katalysatoren ist, dass sie in der Anströmrichtung durchgehende Kanäle enthalten und deshalb auch bei großem Gasdurchsatz (hohen Gasgeschwindigkeiten) kaum Druckverluste verursachen.

Auch bei den monolithischen Katalysatoren gibt es Vollkontakte, bei denen der gesamte Wabenkörper aus dem katalytisch aktiven Material besteht. Verwendung finden hier vor allem Metalloxide oder Metallsalze wie zum Beispiel Vanadiumphosphat in Verbindung mit Siliziumoxid oder Aluminiumoxid. Die meisten Monolithe haben eine hohe Temperaturbeständigkeit, aber den Nachteil einer relativ glatten, unporösen und daher kleinen Oberfläche. Der Wabenkörper kann

aber auch als Träger dienen und mit dem katalytisch aktiven Material beschichtet werden.^[52,58,59]

Das bekannteste Anwendungsgebiet für monolithische Katalysatoren ist die Kraftfahrzeug-Abgasentgiftung. Der Kraftfahrzeug-Abgaskatalysator katalysiert in erster Linie die Umsetzung von Kohlenmonoxid, Stickoxiden und Restkohlenwasserstoffen zu Kohlendioxid, Stickstoff und Wasser.^[48,52] Da der Kraftfahrzeug-Abgaskatalysator also prinzipiell drei verschiedene katalytische Funktionen erfüllt, nennt man ihn auch *Dreiwegekatalysator*. Kommerzielle Dreiwegekatalysatoren bestehen aus einem wabenförmig aufgebauten keramischen (Monolith) oder neuerdings auch metallischen (*Metalit*) Träger. Abbildung 4 zeigt Schnitte durch einen Automobil-Dreiwegekatalysator mit keramischem und einen mit metallischem Träger.^[64]



Abbildung 4: Schnitte durch zwei Kraftfahrzeug-Dreiwegekatalysatoren, links mit keramischem, rechts mit metallischem Träger.

Die keramischen Monolithe bestehen meist aus einem Magnesium-Aluminiumsilicat (Cordierit) mit kleinem Wärmeausdehnungskoeffizienten. Allerdings reagiert der keramische Monolith auf Spannungen und Erschütterungen äußerst empfindlich und muss daher in ein elastisches Stahlgeflecht eingebettet werden. Zusätzlich wird der Monolith von einer thermisch stabilen Isolierung sowie einer schützenden Blechschale umgeben.^[45]

Die Trägeroberfläche ist mit einem so genannten *Washcoat* aus porösem Aluminiumoxid überzogen. Damit wird neben einer verbesserten Heterogenisierung der katalytisch aktiven Komponenten auch eine Vergrößerung der wirksamen Oberfläche um den Faktor 7000 erreicht. Auf der Aluminiumoxidschicht sind 0,5 – 2 g der katalytisch wirksamen Metalle Platin, Palladium und Rhodium sowie geringe Beimengungen von Oxiden der Seltene Erden Elemente Lanthan und Cer aufgebracht⁶.^[43]

Entscheidend für einen möglichst effektiven Umsatz der Schadstoffe des Kraftfahrzeug-Abgases ist die Konzentration des Sauerstoffs im Verbrennungsgemisch sowie im Abgas. In Abbildung 5 wird die Abhängigkeit des Konvertierungsgrades der Abgase vom so genannten *Luftkraftstoffverhältnis* λ graphisch dargestellt.^[65]

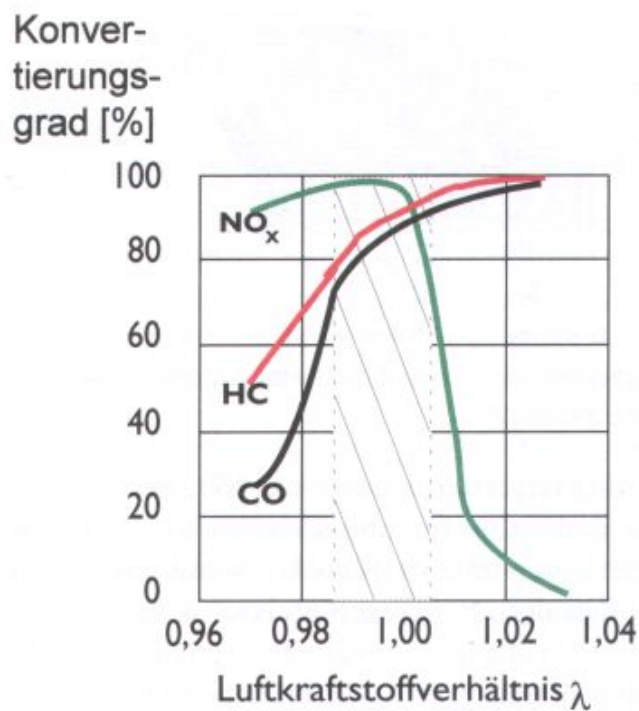


Abbildung 5: Abhängigkeit des Abgas-Konvertierungsgrades vom Luftkraftstoffverhältnis λ .

⁶ Diese Zusätze dienen zur thermischen Stabilisierung der Aluminiumoxidschicht bzw. als Sauerstoffpuffer für die stattfindenden Oxidationsreaktionen.

Ist die Sauerstoffkonzentration zu gering, wird der Kraftstoff vermehrt unvollständig verbrannt und es entstehen mehr unverbrannte Kohlenwasserstoffe im Abgas. Gleichzeitig können nicht das gesamte Kohlenmonoxid und die Kohlenwasserstoffe im Katalysator oxidiert werden, was zu einem höheren Ausstoß dieser Schadstoffe führt. Ist andererseits die Sauerstoffkonzentration zu hoch, so erhöht sich der Stickoxidausstoß. Die Regelung des Sauerstoffgehaltes im Verbrennungsgemisch sowie im Abgas erfolgt in der Kraftfahrzeugtechnik mit Hilfe der so genannten λ -Sonde, die den Sauerstoffgehalt im Abgas misst. Als Luftkraftstoffverhältnis λ bezeichnet man hierbei das Verhältnis von gemessener Sauerstoffkonzentration zu der zur vollständigen Verbrennung des Treibstoffs benötigten Sauerstoffkonzentration. Wenn dieses Verhältnis etwas weniger als eins beträgt, arbeitet der Katalysator am effektivsten. Im λ -Bereich von circa 1 findet hierbei abwechselnd eine reduktive Schadstoffumwandlung ($\lambda < 1$) und eine oxidative Schadstoffumwandlung ($\lambda = 1$) statt.^[42,43,45,65]

Eine neuartige Bauform von Trägern, bestehend aus waben- oder spiralförmig aufgebauten Metallkörpern, ist, aufgrund des hohen möglichen Gasdurchsatzes und seiner mechanischen wie thermischen Stabilität, von hohem Interesse für die moderne Industrie und hier insbesondere der Kraftfahrzeugindustrie.^[66] Diese vereinfachend *Metallkatalysatoren* genannten Kontakte werden ebenso wie monolithische Katalysatoren mit einem Washcoat überzogen, dem die katalytisch aktiven Komponenten zugesetzt werden. Aufgrund des metallischen Grundgerüsts sind diese Katalysatoren besonders formstabil und bieten zusätzlich die Möglichkeit der elektrischen Heizung. So kann beispielsweise bei einer zunehmenden Katalysatorvergiftung der Kontakt elektrisch ausgeglüht werden um gebundene Katalysatorgifte zu desorbieren. Aber auch ein Einsatz als Russpartikelfilter für moderne Diesel-Fahrzeuge ist bei einer verringerten Porenweite möglich. So könnten die diskontinuierlich erforderlichen Freibrennzyklen, in denen die zurückgehaltenen Russpartikel durch zusätzliches Einspritzen von Kraftstoff verbrannt werden, einfach durch kontinuierliches oder diskontinuierliches elektrisches Heizen ersetzt werden. Abbildung 6 (Seite 20) zeigt exemplarisch drei Schnitte solcher Metallkatalysatoren mit unterschiedlichen Geometrien.^[65]

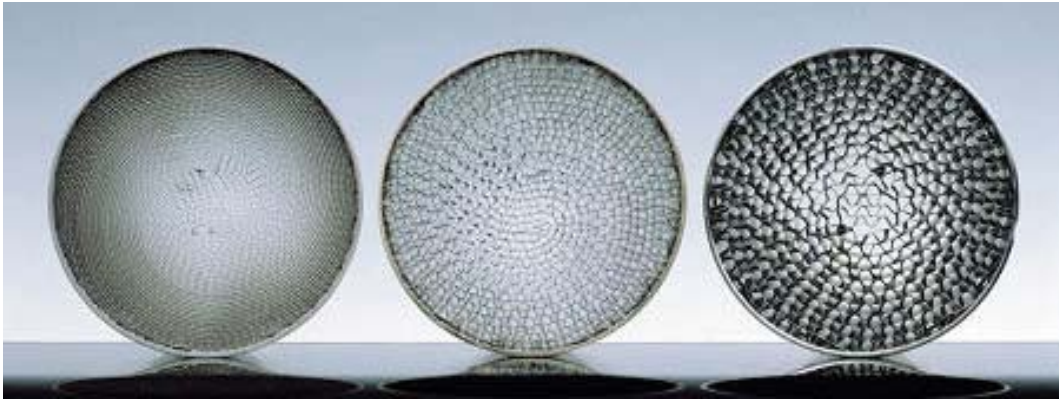


Abbildung 6: Schnitte durch drei Metallkatalysatoren unterschiedlicher Geometrien.

Da diese Bauform jedoch aufgrund ihrer hohen Gasdurchlässigkeit einen wesentlich geringeren Gaskontakt mit der Katalysatoroberfläche ermöglicht, modifiziert man häufig die Metalloberfläche indem man ihre Wabenkanäle zwischen Ein- und Austritt nicht in sich geschlossen hält (wie bei keramischen Monolithen), sondern vielfach aufspaltet und/oder ein Wellenprofil in die Kanäle einarbeitet. (siehe Abbildung 7^[65]) Dadurch entstehen an der katalytisch aktiven Trägeroberfläche dünne Grenzschichten und Turbulenzen, die einen intensiven Stoffaustausch zwischen Kernströmung und Oberfläche und einen längeren Kontakt der Gase mit der Katalysatoroberfläche ermöglichen. Dies führt zu einer wesentlich höheren katalytischen Aktivität. Aus herstellungstechnischen Gründen und mit Rücksicht auf den Druckabfall kann die Schlitzfolge jedoch nicht beliebig klein gewählt werden. Somit stößt auch diese Art der Verbesserung an ihre Grenzen.^[66]

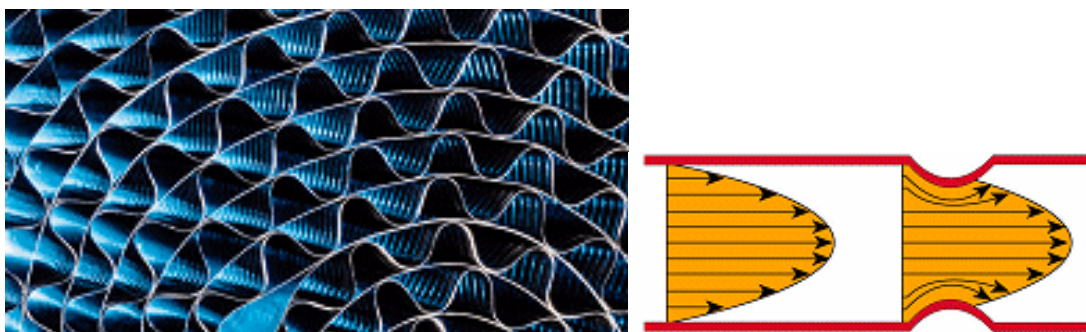


Abbildung 7: Abbildung eines Metallkatalysators mit Wellenstruktur (links) und schematische Darstellung des aus der Wellenstruktur resultierenden Strömungsprofils durch die Kanäle des Metallkatalysators (rechts).

Ein weiterer Vorteil des Metallkatalysators ist, dass er aufgrund seiner elektrischen Beheizbarkeit wesentlich schneller auf seine so genannte Anspring- und Betriebstemperatur⁷ zu bringen ist. Normalerweise wird der Kraftfahrzeugkatalysator nur durch die heißen Motorabgase erwärmt. Neuerdings versucht man auch durch einen motornahen Einbauort, an dem die Abgase heißer sind, den Katalysator schneller auf Betriebstemperatur zu bringen (siehe Abbildung 8).^[65,67]



Abbildung 8: Schematische Darstellung eines motornah eingebauten (links) und eines aufgeschnittenen Metallkatalysators (rechts).

Aus Abbildung 9 (Seite 22) werden die Vorteile des elektrisch beheizbaren Metallkatalysators ersichtlich.^[65]

⁷ Als so genannte Anspringtemperatur wird diejenige Temperatur bezeichnet, die der Katalysator zunächst erreichen muss bevor dieser überhaupt aktiv wird. Diese liegt normalerweise bei etwa 250 °C, während die Betriebstemperatur zwischen 400 – 800 °C liegt.

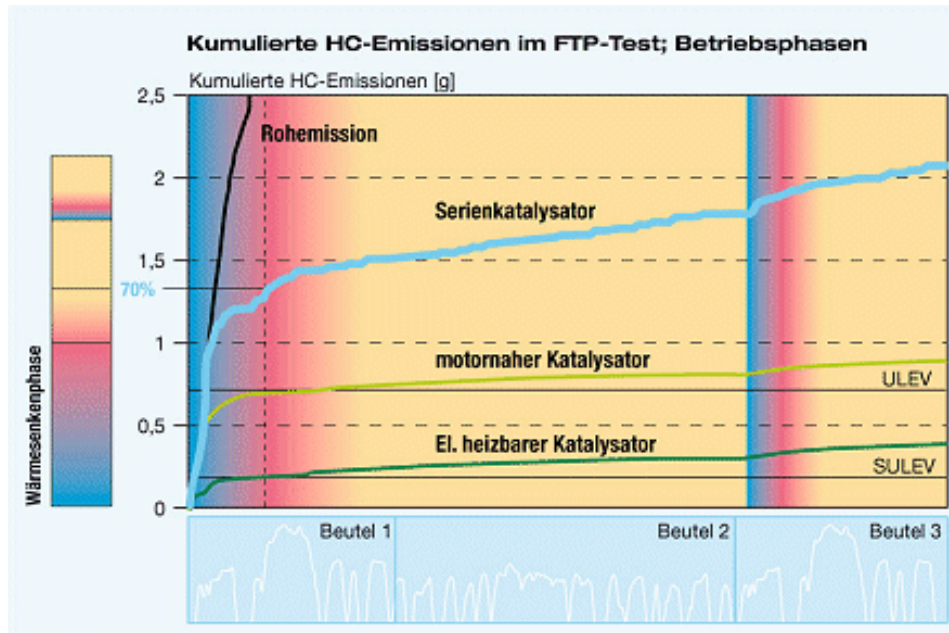


Abbildung 9: Kumulierte Kohlenwasserstoff-Emissionen unterschiedlicher Autoabgas-Katalysatoren sowie die Kohlenwasserstoff-Rohemission (ohne Katalysator), in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur in unterschiedlichen Betriebsphasen.

In dem Diagramm sind die kumulierten Kohlenwasserstoff-Emissionen in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur der Katalysatoren sowie die Kohlenwasserstoff-Rohemission (ohne Katalysator) in unterschiedlichen Betriebsphasen abgebildet. Deutlich zu sehen ist, dass der elektrisch beheizbare Metallkatalysator mit Abstand die wenigsten Kohlenwasserstoff-Emissionen durchlässt, da dieser wesentlich schneller Betriebstemperatur erreicht als ein herkömmlicher Serienkatalysator oder ein motornahe eingebauter Katalysator.

Die Kombination aus einem mechanisch wie thermisch stabilen Metallträger und katalytisch aktiven Metall-Nanopartikeln (anstatt des üblichen Washcoats), welche aufgrund ihrer Größe und Struktur eine große Anzahl aktiver Zentren bieten, lässt noch optimaler arbeitende und regenerierbare Abgas-Katalysatoren erwarten.

2.2.3 Wichtige Prozessgrößen der Katalyse

Die während der Reaktionsdauer umgesetzte Menge einer Komponente, ausgedrückt in Bruchteilen der eingesetzten Menge n_k^0 dieser Komponente wird als *Umsatz* X_k bezeichnet:

$$X_k = \frac{n_k^0 - n_k}{n_k^0} = \frac{m_k^0 - m_k}{m_k^0} \quad (2)$$

n_k^0, m_k^0 = Stoffmenge/Masse der Komponente zu Beginn der Reaktion

n_k, m_k = Stoffmenge/Masse der Komponente

Die *Ausbeute* Y_p ist die gebildete Menge eines Reaktionsprodukts P, welche immer auf die eingesetzte Menge des die Reaktion stöchiometrisch begrenzenden Reaktionspartners k bezogen wird:

$$Y_p = \frac{n_p - n_p^0}{n_k^0} \quad (3)$$

n_p = Stoffmenge des Produkts P

n_p^0 = Stoffmenge des Produkts P zu Beginn der Reaktion

n_k^0 = Stoffmenge des Reaktionspartners k zu Beginn der Reaktion

Die *Selektivität* S_p ist das Verhältnis zwischen der gebildeten Stoffmenge eines gewünschten Produkts P und der umgesetzten Stoffmenge eines Reaktionspartners k:

$$S_p = \frac{n_p - n_p^0}{n_k^0 - n_k} \quad (4)$$

n_p = Stoffmenge des Produkts P

n_p^0 = Stoffmenge des Produkts P zu Beginn der Reaktion

n_k = Stoffmenge des Reaktionspartners k

n_k^0 = Stoffmenge des Reaktionspartners k zu Beginn der Reaktion

Der Umsatz ist bei einfachen Reaktionen eine wichtige Kenngröße, während Ausbeute und Selektivität bei komplexen Reaktionen, bei denen es häufig auf eine möglichst effektive Nutzung der Rohstoffe ankommt, von entscheidender Bedeutung sind.^[57-59]

Die *Aktivität* eines Katalysators bezeichnet sein Vermögen, eine Reaktion zu beschleunigen. Die Aktivität ist abhängig von der Art und Anzahl der katalytisch aktiven Zentren auf der Katalysatoroberfläche (siehe auch Seite 14). Nach BOUDART ist die so genannte *Turn-Over-Frequency* (TOF) hierbei ein Maß für die Aktivität eines Katalysators und gibt die Anzahl der Katalyseprozesse eines katalytisch aktiven Zentrums pro Zeiteinheit an. Die TOF ist definiert als umgesetzte Stoffmenge Δn pro Zeit Δt und Anzahl an aktiven Zentren z .^[68]

$$TOF = \frac{\Delta n}{\Delta t \cdot z} \quad (5)$$

Die Größe der katalytisch aktiven Oberfläche kann zwar mittels der BET-(BRUNAUER, EMMET, TELLER)-Methode^[57] durch Stickstoff-Physisorption ermittelt werden, ein Zusammenhang zwischen dieser Zahl und der absoluten Anzahl katalytisch an der Umsetzung beteiligter aktiver Zentren kann so jedoch nicht festgestellt werden. ROONEY geht davon aus, dass die Anzahl der katalytischen Zwischenstufen einer Reaktion relativ gering im Vergleich zur Anzahl der potentiellen aktiven Zentren ist.^[69] MAIER ET AL. geben hierbei eine obere statistische Grenze von etwa 10^{-4} reaktiven Zwischenstufen pro Oberflächenmetallatom an.^[70]

An Stelle der absoluten Anzahl der aktiven Zentren wird daher üblicherweise vereinfachend die durch die BET-Methode ermittelte katalytisch aktive Oberfläche oder die Masse beziehungsweise Stoffmenge der eingesetzten katalytischen Spezies zur Berechnung der TOF verwendet.^[57]

$$TOF = \frac{\Delta n}{\Delta t \cdot z} \equiv \frac{\Delta n}{\Delta t \cdot A} \equiv \frac{\Delta n}{\Delta t \cdot n_{Metall}} \quad (6)$$

A = katalytisch aktive Oberfläche

n_{Metall} = Stoffmenge des eingesetzten Katalysator-Metalls

2.3 Oxidative Plasma-Pyrolyse

2.3.1 Definition eines Plasmas

Ist ein Gas vollständig in freie Elektronen, positive und negative Ionen sowie neutrale, angeregte Gasmoleküle überführt, so bezeichnet man diesen Zustand als *Plasma*. Das Plasma wird durch Ionisation der im Gasraum vorhandenen Atome und Moleküle erzeugt und kann über einen sehr breiten Druck- und Temperaturbereich variiert werden (s.u.).^[71-73] Die Anzahl positiver und negativer Ladungen innerhalb des Plasma-Volumens ist nahezu gleich und wird daher als Zustand der *Quasineutralität* bezeichnet. Um jede positive Ladung bildet sich hierbei eine negative Ladungswolke, die als *Debye-Hückel-Wolke* bezeichnet wird.^[74, 75]

Einen Plasmazustand kann man durch elektrische Entladungen, wie zum Beispiel Lichtbogen-Entladungen, Koronaentladungen oder Glimmentladungen realisieren. Die Bildung des Plasmas erfolgt dabei durch die so genannte *Stoßionisation*. Durch die Energieübertragung bei Stößen zwischen beschleunigten Elektronen und Ionen und neutralen Gasmolekülen werden diese ionisiert. Die hierdurch erzeugten Sekundärelektronen und -ionen werden ebenfalls durch das angelegte elektrische Feld beschleunigt und können ihrerseits ebenfalls an Stoßprozessen teilnehmen. Die positiven Ionen des Plasmas werden aufgrund ihrer Ladung zur Kathode, die Elektronen zur Anode beschleunigt.

Plasmen können, in Abhängigkeit von unterschiedlichen physikalischen Parametern wie beispielsweise Druck, Temperatur und der Ionisationsstufe in verschiedene Arten eingeteilt werden. So unterscheidet man beispielsweise *Hoch-* und *Niederdruckplasmen* sowie *kalte* und *heiße Plasmen*.

2.3.2 Erzeugung einer elektrischen Gasentladung

Durch das Anlegen einer variablen elektrischen Gleichspannung zwischen zwei Elektroden bei reduziertem Gasdruck kann eine so genannte *elektrische Gasentladung* gezündet werden. Die Elektronen werden dabei durch das angelegte elektrische Feld beschleunigt. Ab einer bestimmten Eigengeschwindigkeit können

diese aufgrund ihrer kinetischen Energie Ionisationsprozesse auslösen. Hierdurch nimmt die Anzahl der gebildeten Ladungsträger rapide zu.

Die Gasentladung wird in Abhängigkeit zahlreicher physikalischer Einflussgrößen wie beispielsweise der Zündspannung, der Brennspannung, der Gasart und des Gasdrucks in verschiedene Typen unterteilt. In Abbildung 10 ist eine Strom-Spannungscharakteristik der verschiedenen Gasentladungen dargestellt.^[74]

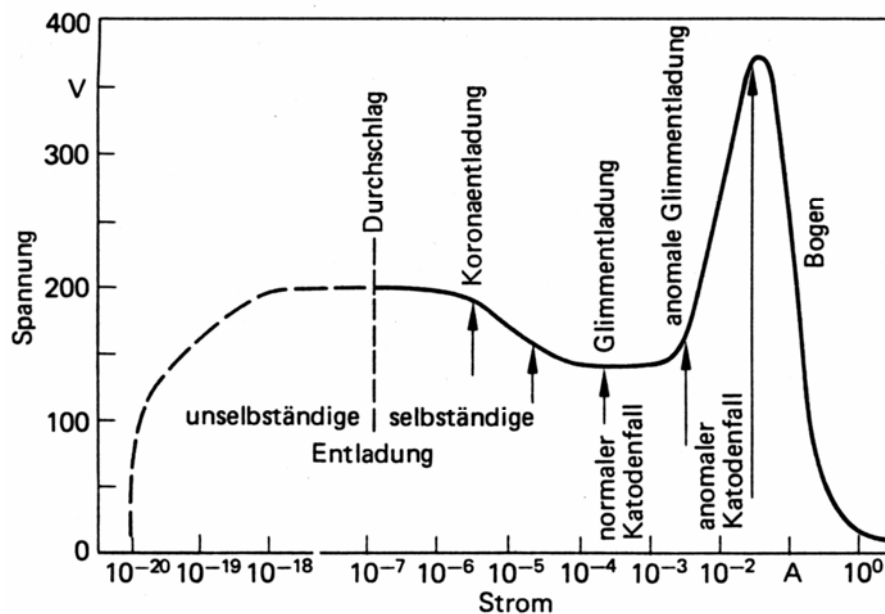


Abbildung 10: Strom-Spannungscharakteristik der verschiedenen Gasentladungen.

Die *Dunkelentladung* zählt zu den unselbständigen Gasentladungen und zeigt keine Lichtemission. Sie kann bei gleich bleibender Spannung und steigendem Entladungsstrom (bei Stromdichten von $10^{-6} - 10^{-4} \text{ A} \cdot (\text{cm}^2)^{-1}$) betrieben werden, wenn dem Entladungsraum von außen freie Ladungsträger zugeführt werden.

Die *Glimmentladung* ist eine kontinuierliche, unselbständige Gasentladung nahe Raumtemperatur. Bei Gasdrücken von ungefähr 1 mbar beginnt diese zu leuchten. Die Farbe des Lichtes ist dabei von der verwendeten Gasart abhängig, und der Bereich der Lichtemission zwischen den Elektroden hängt proportional mit der Feldverteilung zusammen. An dem Ort des größten Feldes, der Kathode, werden durch den Aufprall positiver Ionen Elektronen erzeugt. Diese rufen das intensive negative Glimmlicht als Folge von Rekombinationsprozessen hervor.^[74]

Die *Bogenentladung* erzeugt im Gegensatz zur Glimmentladung hohe Temperaturen und Stromdichten. Durch größere Stromstärken werden die Elektronen und Ionen stärker beschleunigt und besitzen daher mehr kinetische Energie. Daher werden beim Aufprall auf die Kathode eine größere Anzahl an Elektronen herausgelöst, so dass der Entladungsstrom an dieser Stelle so weit ansteigt, dass eine Bogenentladung mit starker Lichtemission und Stromdichten von bis zu $1000 \text{ A} \cdot (\text{cm}^2)^{-1}$ entsteht.^[74]

Mit Erhöhung der angelegten Spannung steigt die Stromstärke zunächst langsam und dann sprunghaft an. Ist die so genannte *Zündspannung* erreicht, so werden mehr neue Sekundärelektronen und -ionen gebildet als durch Rekombination wieder verloren gehen. Als Folge daraus steigt die Stromstärke spontan an, was mit einer Verminderung der Spannung einhergeht.^[71] Die Zündspannung einer unselbständig verlaufenden Gasentladung liegt daher immer höher, als die *Brennspannung* einer gezündeten Gasentladung. In Abbildung 11 ist schematisch der Aufbau eines Gasentladungsreaktors gezeigt.^[71]

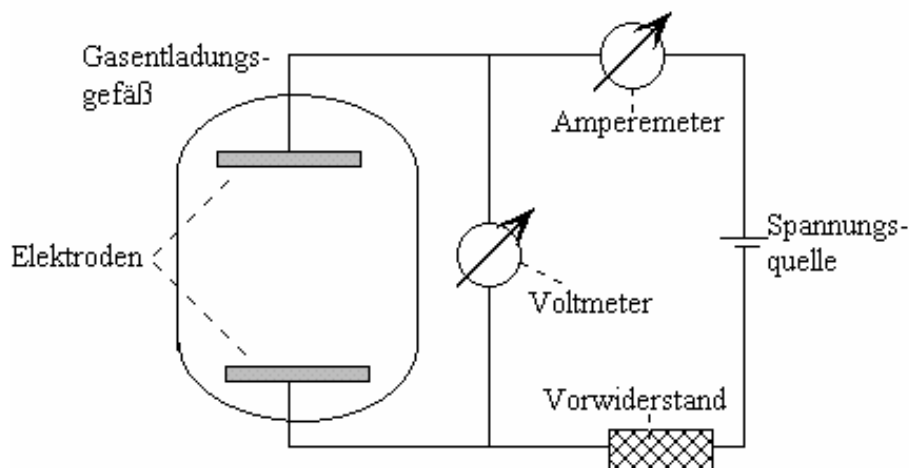


Abbildung 11: Schematische Darstellung eines Gasentladungsreaktors.

Damit das Gasentladungsgefäß nicht durch einen zu hohen Strom zerstört wird, wird ein *Vorwiderstand* in den elektrischen Stromkreis geschaltet. Dieser erhöht beim Zünden der Gasentladung den Spannungsabfall und verringert so die angelegte Spannung.

2.3.3 Pyrolyse

Unter dem Begriff *Pyrolyse* versteht man in der Literatur vorwiegend entweder die anaerobe thermische Zersetzung von kohlenstoffhaltigen Materialien^[76] oder die Entfernung organischer Materie von einer Oberfläche anorganischer Materialien durch den Einfluss eines Sauerstoff-Plasmas.^[72,77,78] Der Einsatz eines Sauerstoff-Plasmas führt dabei im einfachsten Fall zur Oxidation organischer Komponenten zu Kohlendioxid und Wasser. Durch die Reaktion mit den Sauerstoffionen oder -radikalen des Plasmas kann bei organischen Substanzen das Plasma so beispielsweise zur Reinigung oder zu einer gezielten oxidativen Entfernung spezieller organischer Oberflächenbestandteile eingesetzt werden.

Für die Realisierung der Zielsetzung der vorliegenden Arbeit ist von den zuvor dargestellten Gasentladungsarten die Glimmentladung in Form eines kalten Niederdruckplasmas am besten geeignet, da diese Methode eine schonende oxidative Pyrolyse der organischen Ligandhülle der Metall-Nanopartikel mit reaktiven Sauerstoffteilchen nahe Raumtemperatur ermöglicht. Hierdurch tritt für die zu behandelnden Materialien eine möglichst geringe energetische und thermische Belastung auf.

Daher wird in der vorliegenden Arbeit zur Oxidation der organischen Ligandhülle der dargestellten Metall-Nanopartikel mittels einer Plasma-Pyrolyse-Behandlung ein Gemisch aus Argon und Sauerstoff im Verhältnis 1:1 eingesetzt. Durch den Einsatz von Argon neben Sauerstoff als Reaktivgas wird hierbei eine signifikante Steigerung der Sauerstoff-Ionenausbeute erreicht, die aus Stoßprozessen mit angeregten Argon-Ionen resultiert. Die Oxidation der organischen Liganden wird somit entscheidend verbessert.^[79]

2.4 Charakterisierungsmethoden

Zur Charakterisierung der mit Metall-Nanopartikeln modifizierten Oberflächen werden die Methoden der optischen (Licht-)Mikroskopie, der Transmissions- und Raster-Elektronenmikroskopie (TEM, REM), sowie der Rasterkraftmikroskopie (AFM) eingesetzt. Diese Technologien erlauben eine detaillierte Untersuchung und Abbildung der Partikel auf der Oberfläche und der Oberfläche

selbst, sie können aber nicht generell für alle zur Verfügung stehenden Substrate eingesetzt werden.

2.4.1 Optische Mikroskopie (Lichtmikroskopie)

Bei der *Lichtmikroskopie* wird ein Objekt durch Abbildung mit optischen Linsen vergrößert. Das *Objektiv* bildet dabei zunächst das Objekt in ein reales Zwischenbild ab, welches durch das *Okular* vergrößert betrachtet wird.

Die Wellenlänge des sichtbaren Lichts beschränkt nach den Gesetzen der Optik die Auflösung des Lichtmikroskops auf etwa 500 nm. Zur Erhöhung der Auflösung muss demzufolge entweder kurzwelligeres Licht (UV) verwendet, zwischen Objekt und Objektiv Öl (*Ölimmersionsmikroskop*) gegeben oder ein Prisma verwendet werden (*Interferenz- oder Phasenkontrast-Mikroskopie*).^[80]

In der vorliegenden Arbeit wurde ein differentielles Interferenzkontrast-Mikroskop nach NOMARSKI eingesetzt, bei dem der auf die Probe treffende Lichtstrahl polarisiert und mittels eines WOLLASTON-Prismas in zwei parallele Lichtstrahlen aufgespalten wird.^[81] Durch die Aufspaltung des Lichtstrahls resultieren Bilder unterhalb des Auflösungsvermögens des Mikroskops. Der Abstand der Lichtstrahlen ist dabei groß genug um Interferenzerscheinungen, die aus dem resultierenden Gangunterschied der beiden Lichtstrahlen beim Auftreffen auf unterschiedliche Oberflächentopografien entstehen, sichtbar werden zu lassen. Die Strahlengänge sowie die Phasenverschiebung in einem Interferenzkontrast-Mikroskop sind in Abbildung 12 (Seite 30) schematisch dargestellt.^[81,82]

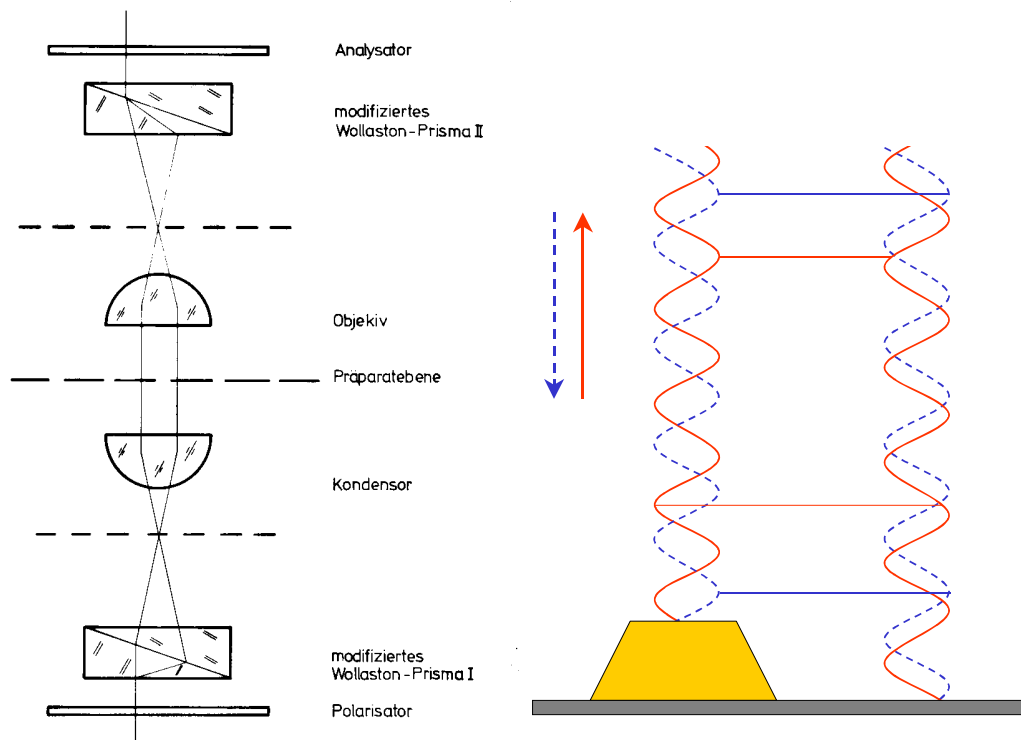


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Strahlengänge in einem differentiellen Interferenzkontrast-Mikroskop (links) und der resultierenden Phasenverschiebung zweier Lichtstrahlen (rechts).

Bei Objekten mit unterschiedlichen Brechungsindizes kommt es außerdem zu einer Phasenänderung. Die Interferenzerscheinungen entstehen beim Durchgang der vom Objekt reflektierten Lichtstrahlen durch das WOLLASTON-Prisma und lassen so ein wesentlich kontrastreicheres Bild entstehen und machen kleinere Strukturen deutlicher sichtbar.

2.4.2 Elektronenmikroskopie

Die Elektronenmikroskopie hat sich nach einer schnellen Entwicklung seit ihrer Erfindung als unentbehrliches Hilfsmittel für mikroskopische Untersuchungen von Materialien und Oberflächen im Nano- bis Mikrometerbereich etabliert. Heutzutage spielt sie vor allem in der Industrie (Qualitätssicherung) und den Naturwissenschaften eine tragende Rolle. Der entscheidende Vorteil des Elektronenmikroskops ist sein extrem hohes Auflösungsvermögen bis in den atomaren Bereich.^[80]

2.4.2.1 Transmissionselektronenmikroskopie TEM

Das Funktionsprinzip des *Transmissionselektronenmikroskops* (TEM) entspricht demjenigen der lichtoptischen Durchlichtmikroskopie. Bei der Transmissionselektronenmikroskopie wird die zu untersuchende Probe jedoch anstatt mit sichtbarem Licht mit einem aus einer Glüh- oder Feldemissions-Kathode hochbeschleunigten, kohärenten Elektronenstrahl „durchleuchtet“. Typische Beschleunigungsspannungen liegen hier bei 80 – 200 kV.^[83,84] Die Wellenlänge der im TEM verwendeten Strahlung lässt sich direkt aus der Beschleunigungsspannung nach folgender Gleichung abschätzen:

$$\lambda = \frac{1,2}{\sqrt{U_b}} \quad (7)$$

λ = Wellenlänge [nm]

U_b = Beschleunigungsspannung

Aufgrund der verwendeten Wellenlänge beschleunigter Elektronen wird so im Idealfall eine Auflösung bis fast in den atomaren Bereich realisiert.^[85] Für das in dieser Arbeit verwendete 200 kV TEM ergibt sich somit eine Wellenlänge von 0,0027 nm.

Die Fokussierung des Elektronenstrahls erfolgt hierbei durch ein elektromagnetisches Linsensystem im Ultrahochvakuum und die Abbildung der Probe durch das Auftreffen des Elektronenstrahls, nach Durchgang durch die Probe, auf einen Leuchtschirm. Abbildung 13 (Seite 32) zeigt schematisch den prinzipiellen Aufbau sowie den Strahlengang im TEM.^[86,87]

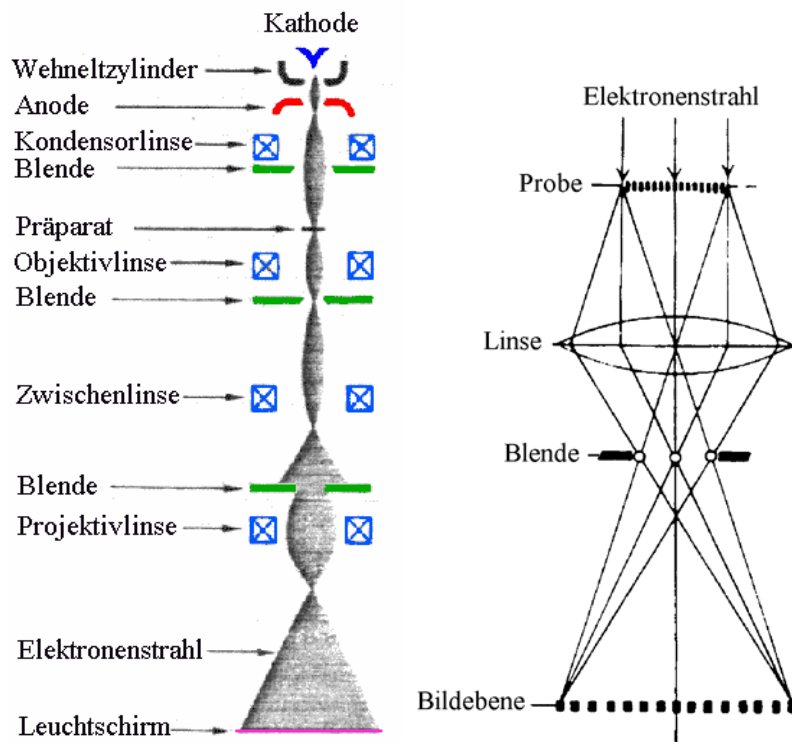


Abbildung 13: Prinzipieller Aufbau (links) und Strahlengang (rechts) eines Elektronenmikroskops.

Die Dicke der Probe sollte extrem gering sein, damit eine möglichst kontrastreiche Durchstrahlung erreicht wird. Je dicker die Proben sind, desto höher ist der Anteil an unelastischer Streuung gegenüber der notwendigen bildgebenden elastischen Streuung.^[85] Gleichung (8) beschreibt hierbei das Auflösungsvermögen in Abhängigkeit von der Probendicke.

$$d_{obj} \approx \frac{D}{10} \quad (8)$$

d_{obj} = Auflösung

D = Objektdicke

Die tatsächlich erreichbare Auflösung im TEM wird somit, neben Linsenfehlern, auch von der Probendicke bestimmt und liegt daher weit unter der theoretisch erreichbaren.^[84]

Die Abbildung der aus organischem Material bestehenden Ligandhülle mit TEM ist nicht möglich, da diese einerseits durch die hohe Energie des Elektronen-

strahls zerstört wird und andererseits aufgrund der relativ leichten Atome, aus denen die Ligandhülle aufgebaut ist, keinen Kontrast bei der Abbildung gibt.^[88,89,90]

Außerdem ist die Auswahl an geeigneten Substraten auf Kohlenstoff- und Siliziumoxid-beschichtete Kupfer-Grids beschränkt, die jedoch nicht stabil gegen die durchzuführende Plasma-Pyrolyse-Behandlung sind, was einen Einsatz der TEM für weitergehende Untersuchungen hinsichtlich der Anordnung der Partikel ausschließt. Daher wird diese Technik in der vorliegenden Arbeit nur vor dem hydrodynamischen Zerstäuben zur Charakterisierung der dargestellten Metall-Nanopartikel eingesetzt (siehe 5 „Experimenteller Teil“, Seite 132).

2.4.2.2 Rasterelektronenmikroskopie REM (SEM)

Das *Rasterelektronenmikroskop (REM)* (engl.: *Scanning Electron Microscope, SEM*) ist vom technischen Aufbau her dem TEM sehr ähnlich und basiert auf der zeilenweisen Abrasterung der Objektoberfläche mittels eines hochbeschleunigten kohärenten Elektronenstrahls im Hochvakuum. Zur Bilderzeugung werden hierbei die Wechselwirkungen der Elektronen des Rasterstrahles mit denjenigen des Objekts genutzt.^[91,92]

Die mit einem REM erzeugten Bilder sind dreidimensionale Abbildungen der Objektoberflächen. Neben der wesentlich höheren Auflösung weisen REM-Bilder, im Vergleich zu Bildern, die mit lichtoptischen Auflichtmikroskopen erzeugt werden, auch eine höhere Schärfentiefe auf. Der maximale theoretische Vergrößerungsfaktor liegt beim REM bei etwa 500.000.

Wie im TEM wird der Elektronenstrahl in einer Elektronenquelle (Glüh- oder Feldemissions-Kathode) erzeugt, dessen Elektronen dann in einem elektrischen Feld mit einer Spannung von typischerweise 8 - 30 kV beschleunigt werden. Mit Hilfe von Magnetspulen wird der Elektronenstrahl auf einen Punkt auf dem Objekt fokussiert und dann zeilenweise über die Oberfläche des Objekts geführt (gerastert). Die auftreffenden Elektronen erzeugen Wechselwirkungen mit Elektronen in der Tiefe des untersuchten Materials, die die Wechselwirkungen an der Oberfläche teilweise überlagern. Abbildung 14 (Seite 34) zeigt eine vereinfach-

te schematische Darstellung der Wechselwirkungen des Elektronenstrahls mit der Probe.^[91]

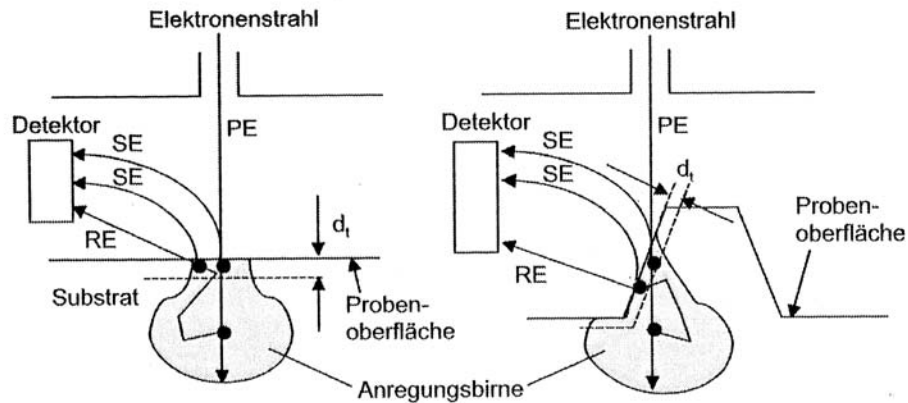


Abbildung 14: Vereinfachte schematische Darstellung der Wechselwirkungen des Elektronenstrahls mit der Probe. Links: plane Oberfläche, rechts: Kanteneffekt.

Die *Primärelektronen* (PE) des Elektronenstrahls können direkt von der Objekt-oberfläche gestreut werden, oder durch elastische und unelastische Stöße die Emission von Elektronen aus der Probenoberfläche bewirken. Es kommt in der Probe zur Ausbildung einer von der Energie der PE abhängigen *Diffusionswolke*, der so genannten *Anregungsbirne*. Durch unelastische Stöße werden *Sekundärelektronen* (SE) freigesetzt, die bis zu einer geringen Tiefe (d_t) von nur wenigen Nanometern direkt aus dem Material austreten und vom Detektor erfasst werden können. Durch elastische Stöße in größeren Materialtiefen als d_t entstehen angeregte Elektronen, die ihrerseits durch Stoßprozesse mit oberflächennahen Elektronen die Emission *rückgestreuter Elektronen* (RE) verursachen. Ein auf den Detektor treffendes Elektron wird durch ein elektrisches Feld beschleunigt und bringt beim Auftreffen auf einen Leuchtstoff diesen zum Leuchten. Ein Photomultiplier zählt die so aufleuchtenden Lichtblitze. Jeder abgerasterte Punkt der Probe entspricht einem Pixel auf einem Bildschirm. Die Intensität des detektierten Signals an diesem Punkt wird als Grauwert in dem entsprechenden Pixel auf dem Bildschirm dargestellt. So lassen sich zeilenweise für jeden Punkt die Neigung und teilweise auch das Material der Oberfläche als Helldunkelwert erfassen.

Das REM wurde in der vorliegenden Arbeit zur Charakterisierung der unbelagten Edelstahlfolien eingesetzt.

2.4.3 Rasterkraftmikroskopie RKM (AFM)

Das *Rasterkraftmikroskop (RKM)* (engl.: *Atomic Force Microscope, AFM*) ist ein 1986 von BINNING, QUATE und GERBER aus dem *Rastertunnelmikroskop* (engl.: *Scanning Tunneling Microscope, STM*) weiterentwickeltes Mikroskop zur mechanischen Abtastung von Strukturen unterschiedlicher Materialien vom Mikrometer- bis hin zum atomaren Bereich.^[80]

Beim AFM wird eine nur wenige Nanometer feine *Messspitze (Tip)*, die sich auf einem etwa 200 Mikrometer langen, elastisch biegsamen *Hebelarm (Cantilever)* befindet (siehe Abbildung 15), als Messsonde in geringem Abstand über die Probenoberfläche geführt. Der Krümmungsradius der Spitzen von typischerweise 10 - 20 nm erlaubt, je nach Rauigkeit der Probenoberfläche, laterale Auflösungen von 0,1 - 10 nm.^[93]

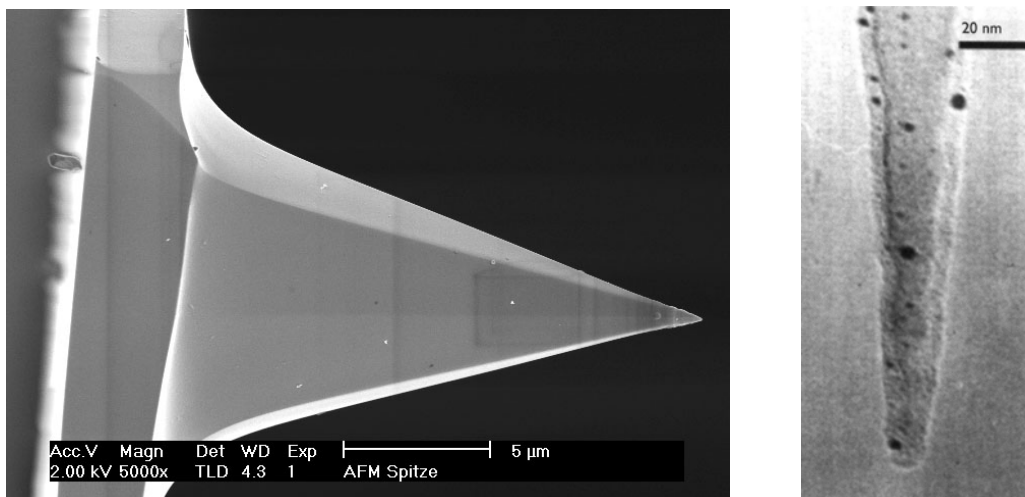


Abbildung 15: REM-Aufnahme einer AFM-Spitze mit Cantilever (links) und TEM-Aufnahme der Spitze (rechts).

Ein piezoelektrischer Scanner bewegt hierfür entweder die Spitze über die Probe oder die Probe unter der feststehenden Spitze. Die Verbiegungen des Hebelarms, hervorgerufen durch Kräfte zwischen Probe und Spitze, werden hochaufge-

löst gemessen indem ein Laserstrahl auf die Spitze gerichtet und der reflektierte Strahl mit einem Photodetektor aufgefangen wird. Abbildung 16 (Seite 36) zeigt schematisch das Messprinzip beim AFM.^[94]

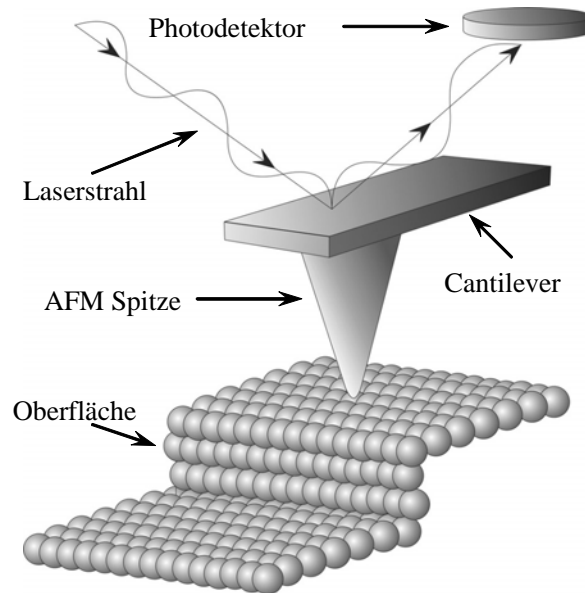


Abbildung 16: Schematische Darstellung des Messprinzips beim AFM.

Der so genannte *Controller* steuert hierbei die Bewegung des Scanners und der Probe beziehungsweise Spitze und wertet die erhaltenen Signale, die Aufschluss über die Oberflächeneigenschaften geben, aus.

Das Rasterkraftmikroskop kann in drei verschiedenen Modi betrieben werden: (a) *Kontakt-*, (b) *Nicht-Kontakt-* und (c) *Intermittent-Modus*. Abbildung 17 zeigt schematisch die drei Betriebsmodi der AFM.^[80]

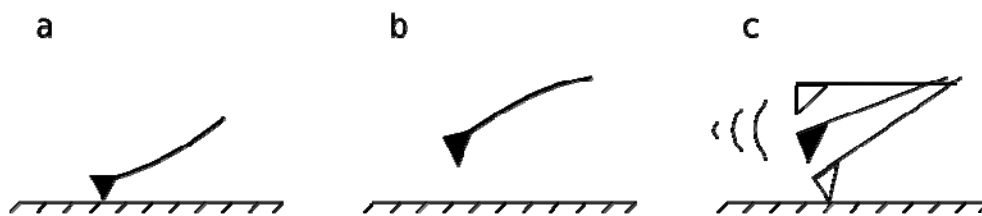


Abbildung 17: Die drei Betriebsmodi der AFM: (a) Kontakt-, (b) Nicht-Kontakt- und (c) Intermittent-Modus.

Im *Kontakt-Modus* (engl.: *contact mode*) steht die Messspitze in direktem mechanischen Kontakt mit der Probe, es entstehen starke abstoßende Kräfte (*Pauli-Prinzip*). Beim Abrastern der Probe verbiegt sich der Cantilever entsprechend der Struktur der Oberfläche. Daher eignet sich diese Methode vor allem für sehr glatte und harte Oberflächen.

Im *Nicht-Kontakt-Modus* (engl.: *non-contact mode*) wird der Cantilever durch eine externe periodische Kraft zu Schwingungen angeregt. Die Frequenz der Anregung wird etwas oberhalb der Resonanzfrequenz des Cantilevers gewählt. Durch die Annäherung der Messspitze an die Probenoberfläche wird durch die anziehenden Kräfte (u.a. *van-der-Waals-Kraft*) die Schwingung (Amplitude und Frequenz) des Systems gedämpft. Dadurch schwingt die Spitze in einem kleinen Abstand über der Probenoberfläche. Da in diesem Messmodus die Spitze die Probenoberfläche nicht berührt, ist diese Messart insbesondere für weiche Proben geeignet.

Beim *Intermittierenden Modus* (engl.: *intermittent* oder *tapping mode*) wird die Anregungsfrequenz leicht unterhalb der Resonanzfrequenz des Cantilevers gewählt. Bei der Annäherung der Spitze an die Probenoberfläche wird die Resonanzfrequenz des Systems erniedrigt, hierdurch kann mehr Energie in den Cantilever übertragen werden. Durch die dadurch geringfügig größere Amplitude trifft die Spitze an jedem Minimum der Schwingung auf die Probenoberfläche auf. Der intermittierende Modus vereint die Vorteile des Kontakt-Modus mit denen des Nicht-Kontakt-Modus, da er geringe Auflagekräfte auf der Oberfläche bei guter Auflösung und mittleren Messgeschwindigkeiten ermöglicht. Er ist damit für viele Anwendung ein idealer Kompromiss.

Aufgrund der Vorteile des Intermittierenden Modus' sind in der vorliegenden Arbeit alle AFM-Untersuchungen in diesem Modus vorgenommen worden.

3 Diskussion der Ergebnisse

Die Darstellung und Charakterisierung der gewünschten Metall-Katalysatoren erfolgte in mehreren, aufeinander aufbauenden Schritten. Im Folgenden werden zunächst die apparativen Aufbauten beschrieben, die zur Darstellung der Kontakte und für die katalytischen Untersuchungen verwendet wurden. Danach werden die Katalysator-Darstellung, deren Charakterisierung und deren Einsatz in den zu untersuchenden Umsetzungen erläutert.

3.1 Plasma-Pyrolyse-Apparatur

Der in der vorliegenden Arbeit verwendete Plasma-Pyrolyse-Reaktor ist bereits im Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen etabliert, eingesetzt und detailliert beschrieben worden.^[23] Der Plasma-Pyrolyse-Reaktor bietet prinzipiell die Möglichkeit, die Plasma-Pyrolyse sowohl allein als auch kombiniert, das heißt bei gleichzeitigem Versprühen der Metall-Nanopartikel-Lösungen, zu betreiben. In Abbildung 18 (Seite 39) ist der Plasma-Pyrolyse-Reaktor schematisch dargestellt.^[23]

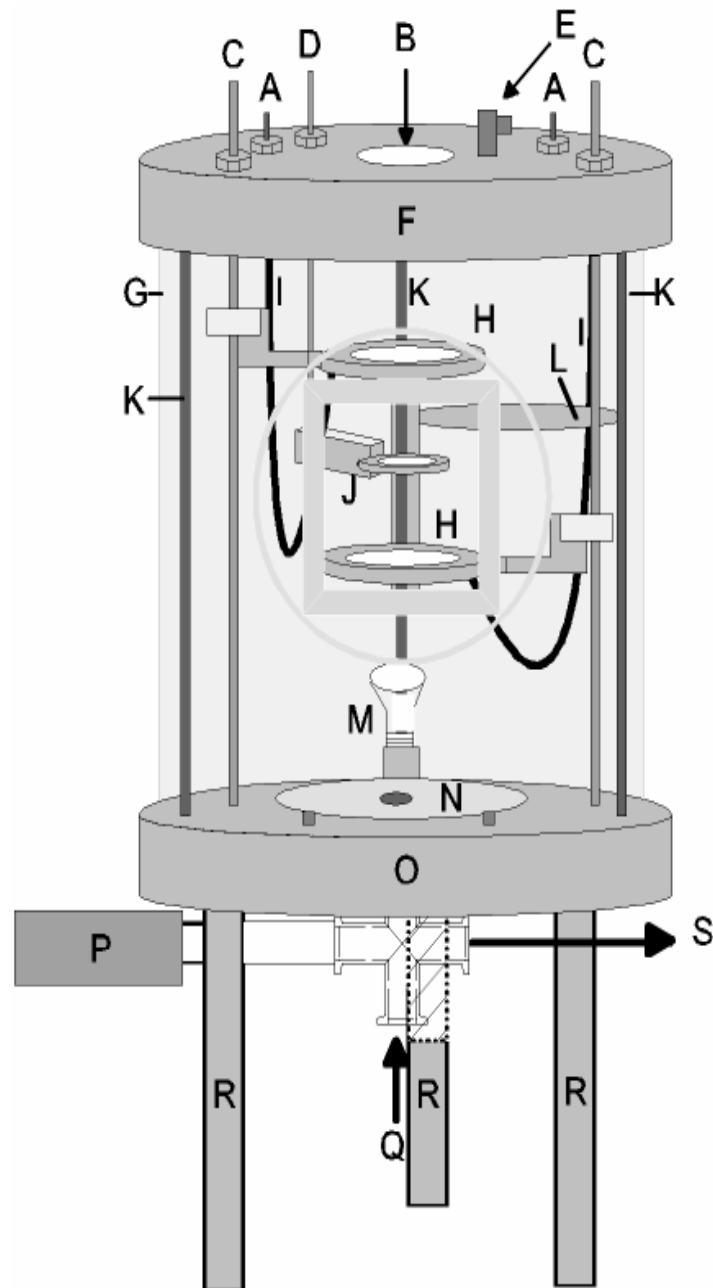


Abbildung 18: Schematische Darstellung des Pyrolyse-Reaktors (A: Stromdurchführungen, B: Öffnung für das Spray-Modul, C: Wellen zur Höhenverstellung der Elektroden, D: Bewegungshebel für den Probenhalter, E: Ar/O₂-Einlass, F: Deckel, G: Reaktormantel, H: Ringelektrode, I: Stromkabel zur Ringelektrode, J: Probenhalter, K: Gewinde-Spannstangen, L: Sprayschutz, M: Halogenlampe, N: Abdeckung zum Vakuumzugang, O: Bodenplatte, P: Pirani Messinstrument, Q: Blindflansch/Lufteinlass, R: Standbeine, S: Zugang zur Vakuumpumpe).

Der Reaktor besteht aus einem zylindrischen Reaktormantel (G) aus PMMA, der zwischen zwei Aluminiumplatten (F, O) mit drei Gewindestangen (K) aus VA-Stahl eingespannt ist. Ein an den Reaktormantel angebrachter Blindflansch (ebenfalls PMMA) ermöglicht einen einfachen Probenwechsel nach erfolgreicher Strukturierung beziehungsweise Plasmabehandlung. Der Deckel des Reaktors verfügt über zwei Stromdurchführungen (A) für den Anschluss der Elektroden, eine Öffnung (B) für den Verbindungsstutzen zwischen dem Spraymodul und dem Plasma-Reaktor, einen beweglichen Hebel (D) für den vertikal und horizontal verstellbaren Probenhalter (J) und zwei Kurbeln (C) für die Höhenverstellung der Ringelektroden (H). Über einen ebenfalls am Deckel angebrachten Gaseinlass (E) erfolgt die Versorgung mit den Reaktivgasen (Ar/O₂). Die Dosierung der Reaktivgase erfolgt mit Hilfe gasartspezifischer Massendurchfluss-Messgeräte, die über eine Steuereinheit stufenlos geregelt werden können.

Die Zündspannung eines Plasmas ist nach PASCHEN^[74] nur vom Gasdruck und vom Elektrodenabstand abhängig. Daher wurde der Reaktor derart konzipiert, dass der Abstand der Ringelektroden (H) über die Kurbeln (C) variabel einstellbar ist. Damit ist die Pyrolyse auch bei höherem Gasdruck und höherer Reaktivgaskonzentration durchführbar. Die Ringelektroden sind gegenüber den Gewindestangen, an denen sie befestigt sind, mittels Teflon elektrisch isoliert. Die obere Ringelektrode im Reaktor wird als Anode geschaltet, an der positive Sauerstoffionen gebildet werden. Diese Sauerstoffionen werden zur unteren Ringelektrode (Gegenelektrode), die als Kathode geschaltet ist, beschleunigt und lösen beim Auftreffen auf der Kathode Elektronen heraus, die wiederum zur Anode beschleunigt werden. Auf dem Weg zur Anode werden dabei weitere Elektronen und Ionen durch Stöße der beschleunigten Elektronen mit neutralen Gasmolekülen erzeugt. Diese Polung der Elektroden wirkt sich vorteilhaft auf die Reaktivität dieser Glimmentladung aus, da sich die hochreaktiven Sauerstoffionen in Richtung Kathode bewegen, über beziehungsweise unter der das zu oxidierende Substrat platziert wird. Die organische Ligandhülle der Edelmetall-Nanopartikel wird durch die positiv geladenen Sauerstoffionen im Idealfall zu Kohlendioxid und Wasser oxidiert, die mit der Vakuumpumpe aus dem Reaktor entfernt werden. Der Einsatz von Ringelektroden unterdrückt ein reaktives Sputtern an

der Kathode weitestgehend, so dass eine Partikelbildung aus Elektrodenmaterial verhindert wird.

Die Stromversorgung zur Plasmazündung erfolgt über zwei mit Silikon ummantelte Stromkabel (I). Die Stromanschlüsse zum Reaktordeckel sind mit Teflon-Hülsen gegen Spannungsüberschläge abgeschirmt. In den elektrischen Stromkreis wird ein Vorwiderstand ($300\ \Omega$) geschaltet, der den Strom nach dem Zünden der Glimmentladung durch Verringerung der Spannung begrenzt. Am Reaktorboden ist eine Halogenlampe (M) installiert, die einerseits zur Visualisierung des Spraykegels während der einstufigen pneumatischen Zerstäubung und andererseits als Heizstrahler zur Temperierung des Substrates dient. So können die auf die Substratoberfläche auftreffenden Aerosoltröpfchen schneller trocknen.

Ein in der Höhe verstellbarer Sprayschutz (L), ermöglicht eine Optimierung des Spray-Modus, ohne dass die zu strukturierende Substratoberfläche vor der eigentlichen Belegung mit Nanopartikeln verunreinigt wird. Die Probenhalterung besteht aus einem drehbaren, in der Höhe verstellbaren Metallteller (J). Die vertikal und horizontal variabel einzustellende Probenhalterung erlaubt eine gezielte Positionierung der Probe. Für den Einsatz während der einstufigen pneumatischen Spray-Pyrolyse wird die Probenhalterung auf eine Höhe unterhalb der Kathode eingestellt, so dass die durch das Plasma versprühten Partikel im Idealfall direkt ohne organische Ligandhülle auf ein Substrat deponiert werden können.

Als Elektrodenmaterialien hat sich Edelstahl als besonders geeignet erwiesen, da dieses Material ohne Funkenbildung und ohne Instabilitäten eine Plasmazündung ermöglicht. Dabei weist es auch nach längerer Betriebsdauer eine nur vergleichsweise geringe Verunreinigung auf. Abbildung 19 (Seite 42) zeigt ein Foto der eingesetzten, kompletten Plasma-Pyrolyse-Apparatur.



Abbildung 19: Foto der verwendeten Plasma-Pyrolyse-Apparatur.

Für eine schonende aber trotzdem vollständige Oxidation der extrem dünnen organischen Ligandhülle der Metall-Nanopartikel ist eine möglichst geringe Temperaturbelastung der Nanopartikel und der Substratoberfläche sowie eine exakte Dosierung des Reaktivgasgemisches eine notwendige Voraussetzung. Der während der Plasma-Pyrolyse angelegte Strom betrug 50 mA. Höhere Ströme würden eine zu große Temperaturbelastung für die Proben sowie die elektrischen Isolierungen im Reaktor bedeuten. Der Druck im Reaktor wurde auf 1 mbar reduziert und der Elektrodenabstand auf 6 cm eingestellt. Die Zündspannung beträgt bei diesen eingestellten Parametern circa 590 – 650 V und fällt danach auf eine Brennspannung von 380 – 400 V ab. Die Versuche ergaben, dass eine Dosierung von 50 sccm Argon und 50 sccm Sauerstoff während einer einminütigen Pyrolyse besonders geeignet sind. Bei diesen Einstellungen erfolgt lediglich die Pyrolyse der Ligandhülle, die Metallkerne der Nanopartikel oder das Substrat werden nicht beeinträchtigt. Außerdem ist bei Einstellung dieser Gasmengen ein Konstanthalten des Reaktordrucks auf 1 mbar zu realisieren, so dass ein möglichst

variabler Elektrodenabstand bis zu 6 cm gewährleistet wird. Bei Drücken von mehr als 1 mbar sind hingegen nur kleinere Abstände als 6 cm möglich.

Abbildung 20 zeigt einen Blick in den Reaktor bei gezündetem Plasma. Man erkennt den aus der Plasmazone ausgeschwenkten Probenhalter. An der unteren Elektrode (Kathode) ist die bei gezündetem Plasma entstehende blau-violette Glimmentladung zu sehen.

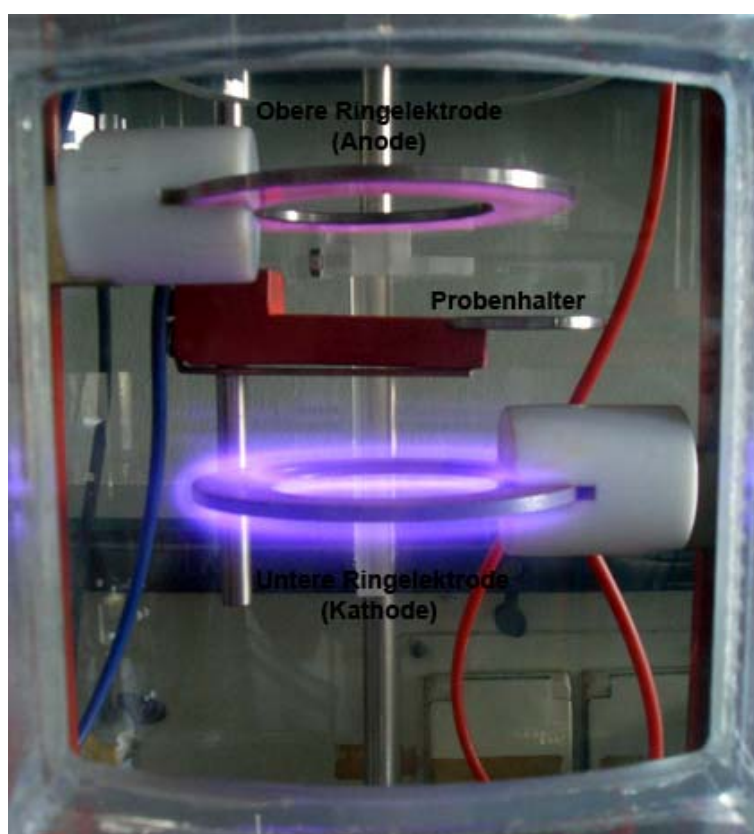


Abbildung 20: Foto des Reaktors bei gezündetem Plasma.

Die Zeit sowie die Platzierung der Proben sind wichtige Parameter bei den Versuchen. Eine einminütige Plasma-Pyrolyse-Behandlung der Proben hat sich hierbei als ideal erwiesen. Eine länger andauernde Pyrolyse mit Sauerstoff bewirkt einerseits eine verbesserte reinigende Wirkung auf der Substratoberfläche, andererseits wird hierdurch aber auch ein vermehrtes Metalloxidwachstum hervorgerufen.^[95] Im Bereich zwischen den Elektroden findet eine schonendere Oxidation der organischen Ligandhülle statt. Zudem reichen im Bereich zwischen den Elektroden die Ionenausbeute und die kinetische Energie der angeregten

Partikel für reaktive Sputterprozesse nicht aus, die sich negativ auf die Pyrolyse auswirken würden. Aus den zuvor genannten Gründen werden die zu pyrolysierenden Proben exakt in die Mitte zwischen den Elektroden positioniert.

Nach der Belegung der zu verwendenden Stahlfolien mit den Edelmetall-Nanopartikeln werden die dargestellten Proben unter den zuvor erläuterten Bedingungen im oben beschriebenen Plasma-Reaktor einer oxidativen Plasma-Pyrolyse-Behandlung unterzogen. Dabei werden die organischen Ligandhüllen der Metall-Nanopartikel sowie andere organische Verunreinigungen wie Stabilisator-Reste aus dem Herstellungsprozess der Nanopartikel entfernt. Durch die Pyrolyse entstehende Salze⁸ werden im Anschluss durch gründliches Abspülen der Oberflächen mit VE-Wasser entfernt.

3.2 Aufbau der Katalyse-Apparatur

Die für die Katalyse-Versuche entwickelte Apparatur ist in Abbildung 21 (Seite 45) als Fließbild dargestellt. Es handelt sich um einen Integralreaktor⁹, der im Verlauf der Reaktion mehrfach von den eingesetzten und entstandenen Gasen durchströmt wird.

⁸ Salze können sich bspw. aus überschüssigem Chlorid aus dem Metallsol mit Natrium aus dem Zersetzungsprozess des Stabilisators *tri*-Natriumcitrat bei der Pyrolyse bilden.

⁹ Unter einem Integralreaktor versteht man einen Reaktor, der in einer sog. integralen Fahrweise betrieben wird. Das heißt, es werden über den gesamten Reaktionsverlauf Umsatz- bzw. Konzentrations-/Zeit-Kurven aufgenommen.

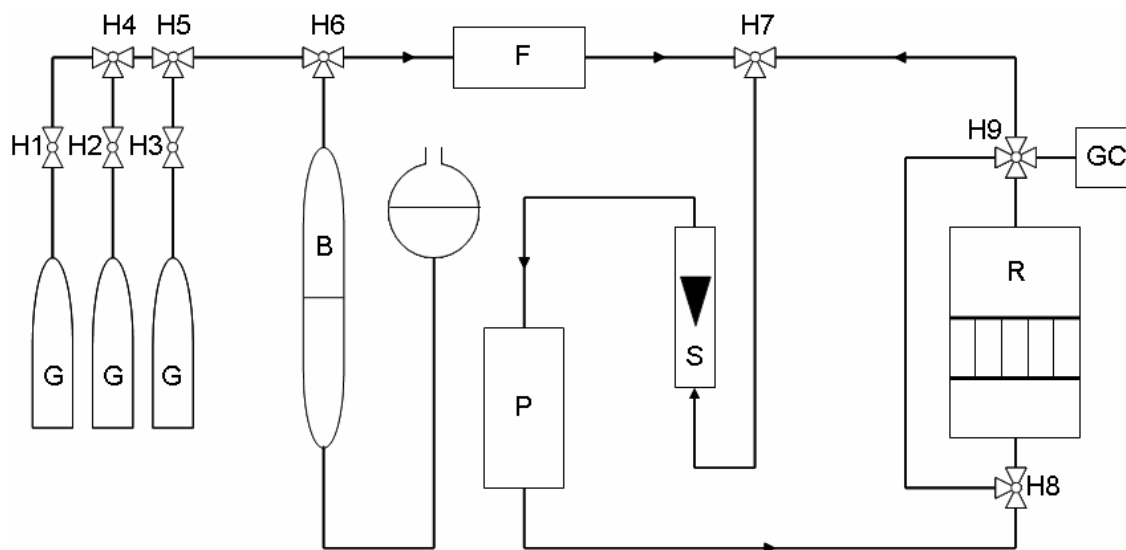


Abbildung 21: Fließschema der zur Katalyse verwendeten Apparatur (G: Eduktgase, H: Hahn/Ventil, B: Gasburette, F: CaCl_2 -Filter, P: Pumpe, S: Schwebekörperdurchflussmesser, R: Integralreaktor, GC: Gaschromatographie).

Die jeweiligen Eduktgase aus den angeschlossenen Gasflaschen (G) werden in einer Bürette (B), welche Silikonöl als Sperrmedium enthält, im gewünschten Verhältnis gemischt. Durch Öffnen der Hähne 6 und 7 kann das Gasgemisch in die Apparatur eingeleitet werden. Um eine vorzeitige Reaktion mit dem Katalysator zu vermeiden kann man den Reaktor durch Öffnen der Hähne 8 und 9 zunächst in einem Bypass umgehen. Im Gas befindliche Spuren von Wasser werden durch einen Filter (F), der Calciumchlorid enthält, entfernt. Die Reaktanden werden durch eine regelbare Membranpumpe (P) im Kreislauf mehrfach durch den Reaktor (R) gepumpt. Die Einstellung der Strömungsgeschwindigkeit erfolgt mit Hilfe eines Schwebekörperdurchflussmessers (S).

Der Reaktor selbst besteht aus einem PMMA-Zylinder, der von unten mit einer mittels Epoxydharz verklebten PMMA-Platte verschlossen ist. Von oben ist der Reaktor mit einem abnehmbaren PMMA-Deckel versehen. Hierdurch ist der Innenraum des Reaktors zugänglich. Der Reaktor wird mit dem oberen Reaktordeckel mittels einer Gummidichtung und Edelstahlschrauben gasdicht verschlossen. In den Reaktor ist eine herausnehmbare Trägerplatte aus PMMA eingelassen, die als Katalysatorhalterung dient. Die Halterung kann 10 Edelstahlfolien, mit Abmessungen von je $5 \times 5 \text{ cm}^2$ in paralleler Anordnung mit einem Abstand von

etwa drei Millimetern aufnehmen. Somit ergibt sich eine reine Trägermaterial-Oberfläche von 500 cm². Die Stahlfolien stehen dabei parallel zur Strömungsrichtung des Gasgemisches, welches den Reaktor von unten nach oben durchströmt. Proben des Gasgemisches können vor (Bypass) und nach Umströmung des Katalysators an einer an Hahn 9 angebrachten Gasentnahmestelle durch ein Septum mittels einer gasdichten Mikrospritze entnommen werden.

Eine Aufheizung des Reaktionsgemisches erfolgt mittels eines mehrere Meter langen Heizbandes, welches sowohl um den Bypass als auch um den Reaktor gewickelt werden kann. Bauartbedingt ist es so möglich, das Gasgemisch auf maximal 60 °C aufzuheizen. Ein weiteres Aufheizen hätte eine Beschädigung des aus PMMA hergestellten Reaktors zur Folge. Die Gastemperatur nach dem Durchströmen des Katalysators wird mit Hilfe eines digitalen Thermometers mit in dem Reaktor angebrachter Metallmesssonde angezeigt.

Um eine katalytische Eigenaktivität der Apparatur oder des Trägermaterials selbst auszuschließen, wurden bei allen untersuchten katalytischen Umsetzungen zunächst Blindversuche bei Raumtemperatur sowie bei 60 °C und einer Gasgeschwindigkeit von 160 mL/min mit unbelegten Stahlfolien durchgeführt. Die Blindversuche ergaben unter den genannten Bedingungen auch nach mehrstündiger Reaktionsführung keine katalytische Eigenaktivität der Apparatur oder des Trägermaterials.

3.3 Substrate

3.3.1 Auswahl geeigneter Substrate

Bei der Suche nach geeigneten Substraten für die Katalysatoren und deren Charakterisierung kam es besonders auf die richtige Wahl des Katalysator-Trägermaterials an. Das Trägermaterial sollte ein Metall in Blech- oder Folienform sein um die beschriebenen Vorteile (siehe 2.2.2.3 „Monolithische Katalysatoren“, Seite 16) des metallischen Trägers (Stabilität, elektrische Beheizbarkeit, Verformbarkeit, etc.) mit den katalytischen Eigenschaften von Edelmetall-Nanopartikeln vereinen zu können. Dabei sollte das Trägermaterial keinen katalytischen Einfluss bei den zu untersuchenden Umsetzungen haben, damit allein die katalytischen

Eigenschaften der Nanopartikel untersucht werden können. Daher fielen Bleche oder Folien der Edelmetalle Palladium, Platin, Gold und Rhodium, die selbst in Form von Nanopartikeln als katalytisch aktive Komponente fungieren sollen, aus der Wahl heraus. Unedle Metalle, wie Aluminium beispielsweise, die unter Plasma-Pyrolyse-Einfluss starke Veränderungen durch die Bildung von Oxid zeigen, sind ebenso ungeeignet.

Geeignet sind dünne, durch Glühen gehärtete rostfreie Edelstahlfolien mit einer Dicke von 0,075 mm. Diese sind bei der gewählten Materialstärke ausreichend stabil, dabei noch verformbar und sind aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung stabil gegen die Plasma-Pyrolyse. Des Weiteren zeigen sie keine katalytische Eigenaktivität bei den zu untersuchenden Umsetzungen.

Es wurden rostfreie Stahlfolien mit der Werkstoff-Nummer 1.4404, mit 18% Chrom, 10% Nickel und 3% Molybdän als Legierungsbestandteile, gewählt, die aufgrund ihrer Zusammensetzung möglichst resistent gegen Oxidation im Hinblick auf die Plasma-Pyrolyse sind.

Für die Untersuchungen, zur Ermittlung der optimalen Parameter für die Sprüh- und Plasma-Pyrolyse-Behandlung der Proben, wurden zunächst Silizium-Wafer als Substrat verwendet, da diese mit ihrer atomar glatten Oberfläche eine bessere Charakterisierung der Oberflächenbelegung mit den dargestellten Nanopartikeln im AFM ermöglichen.

3.3.2 Charakterisierung der unbelegten Substrate

Die Edelstahlfolien wurden vor ihrer Belegung mit den Edelmetall-Nanopartikeln sowohl lichtmikroskopisch als auch rasterkraft- sowie raster-elektronenmikroskopisch charakterisiert. Bereits im differentiellen Interferenzkontrast-Lichtmikroskop ist eine auf den Stahlfolien beidseitig vorhandene Riefenstruktur deutlich erkennbar (siehe Abbildung 22, Seite 48). Diese Struktur entsteht beim Auswalzen des Stahls zu dünnen Folien, indem sich die Feinstruktur der Walzen auf den Stahl überträgt.



Abbildung 22: Lichtmikroskopische Aufnahme der unbehandelten Stahlfolie bei 500-facher Vergrößerung.

Bei Verwendung von Edelstahl und Silizium-Wafern als Trägermaterialien sind keine Auswirkungen der Pyrolyse auf das Substrat festzustellen. Hier kommt es zu einer Passivierung der Oberfläche durch eine fest haftende, nur wenige Nanometer dünne Chrom- beziehungsweise Siliziumoxidschicht.

Um zu prüfen, ob die Plasma-Pyrolyse-Behandlung dennoch einen Einfluss auf die Stahlfolie hat, wurde diese je 1 min und 5 min einer Plasma-Pyrolyse-Behandlung¹⁰ unterzogen und anschließend zunächst erneut lichtmikroskopisch untersucht. Wie Abbildung 23 (Seite 49) zeigt, kann auch nach 5 min Plasma-Behandlung keinerlei signifikante Veränderung der Substratoberfläche gegenüber einer unbehandelten Edelstahlfolie (vgl. Abbildung 22) festgestellt werden.

¹⁰ Die Plasma-Pyrolyse-Behandlung erfolgte unter den in Kapitel 3.1 (Seite 38) erläuterten Bedingungen.

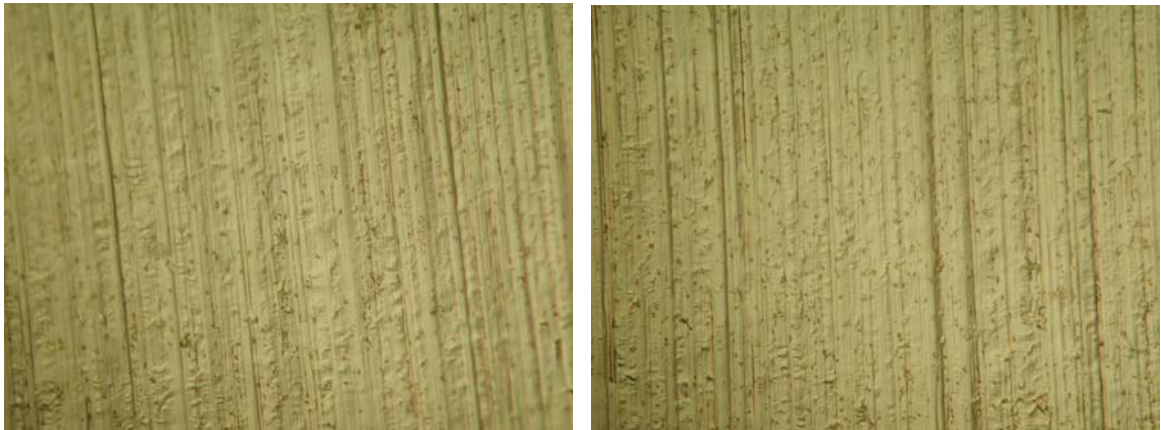


Abbildung 23: Lichtmikroskopische Aufnahmen der mittels Plasma-Pyrolyse behandelten Stahlfolie bei 500-facher Vergrößerung (links: 1 min, rechts: 5 min).

Für Übersichtsaufnahmen mit wesentlich stärkeren Vergrößerungen und hoher Auflösung, wurden die Edelstahloberflächen nach fünfminütiger Plasma-Pyrolyse-Behandlung mittels REM untersucht. Abbildung 24 zeigt REM-Aufnahmen der Edelstahloberfläche bei 500- und 2000-facher Vergrößerung.

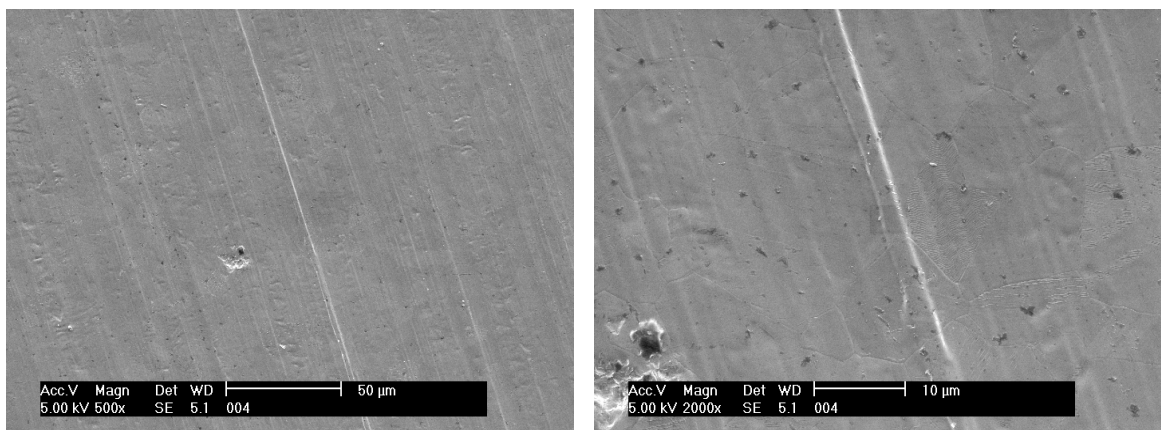


Abbildung 24: REM-Aufnahmen der Edelstahloberfläche bei 500-facher (links) und 2000-facher Vergrößerung (rechts).

Im REM ist die Streifenstruktur ebenfalls erkennbar. Die Aufnahme mit 2000-facher Vergrößerung ist eine Ausschnittsvergrößerung aus der Aufnahme mit 500-facher Vergrößerung. Bei 2000-facher Vergrößerung sind die Fehlstellen auf der Stahloberfläche bereits besser zu erkennen. Auch die Streifenstruktur ist noch

erkennbar, ab einer Vergrößerung von 5000-fach gerät sie jedoch aus dem Fokus und kleinere Strukturen werden sichtbar (siehe Abbildung 25).

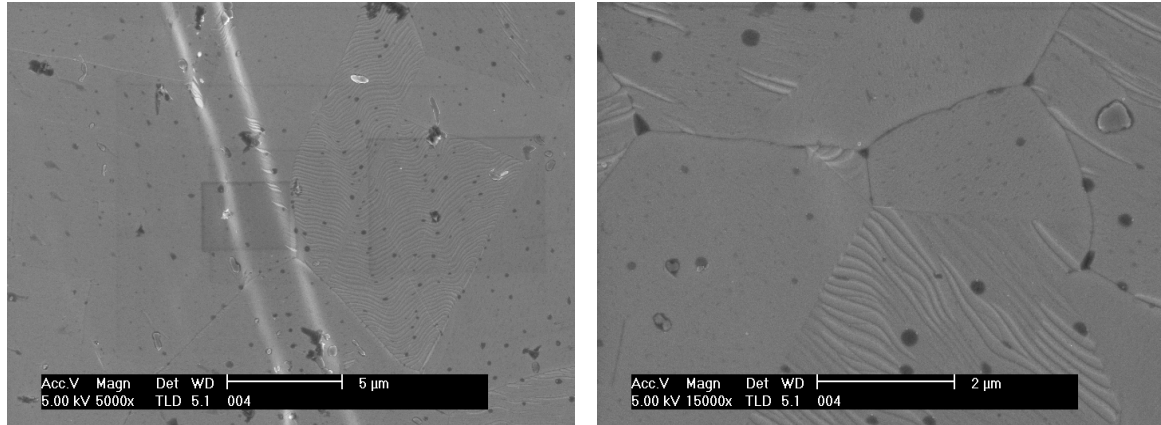


Abbildung 25: REM-Aufnahmen der Edelstahloberfläche bei 5000-facher (links) und 15.000-facher Vergrößerung (rechts).

Die Aufnahme bei 5000-facher Vergrößerung ist eine Ausschnittsvergrößerung der Aufnahme mit 2000-facher Vergrößerung (siehe Abbildung 24, Seite 49). Die Streifenstruktur der Oberfläche ist nicht mehr erkennbar, dafür wird die Feinstruktur der Oberfläche sichtbar. Die rechteckigen, dunkleren Schattierungen resultieren aus einer Veränderung der Metalloberfläche bei Fokussierung des Elektronenstrahls auf den jeweiligen Bereich. In der Aufnahme mit 15000-facher Vergrößerung ist die Feinstruktur noch besser zu erkennen, sie zeigt die Korn Grenzen im Metall, die auch durch Ätzen sichtbar gemacht werden können sowie die Mikrometer kleinen Fehlstellen auf der Oberfläche.

Auch aus den REM-Aufnahmen ist kein Hinweis auf eine signifikante Veränderung der Stahloberfläche durch die Plasma-Pyrolyse-Behandlung zu entnehmen.

Wie bereits an den licht- und rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zu sehen ist, sind die Riefen auf der Oberfläche nicht einheitlich breit. Zur Charakterisierung der Oberflächentopographie mit hoher Ortsauflösung wurden die Stahlfolien mittels AFM untersucht. Abbildung 26 (Seite 51) zeigt eine AFM-Aufnahme der breiten Riefen auf der Edelstahloberfläche.

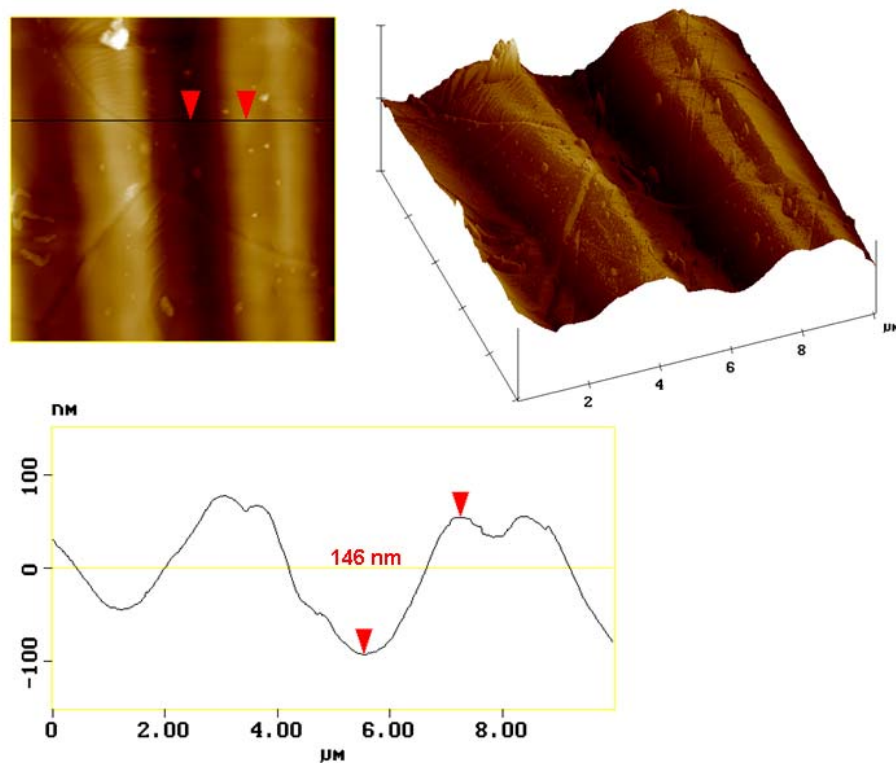


Abbildung 26: AFM-Aufnahme der breiten Riefen der Stahlfolie.

Abgebildet ist ein 10 μm Scan in zwei- und dreidimensionaler Darstellung sowie das zugehörige Höhenprofil. Die Charakterisierung im AFM zeigt, dass die breiten Riefen im Metall etwa 4 μm breit und zwischen 100 nm und 150 nm tief sind. Abbildung 27 (Seite 52) zeigt eine AFM-Aufnahme der schmalen Riefen auf der Edelstahloberfläche.

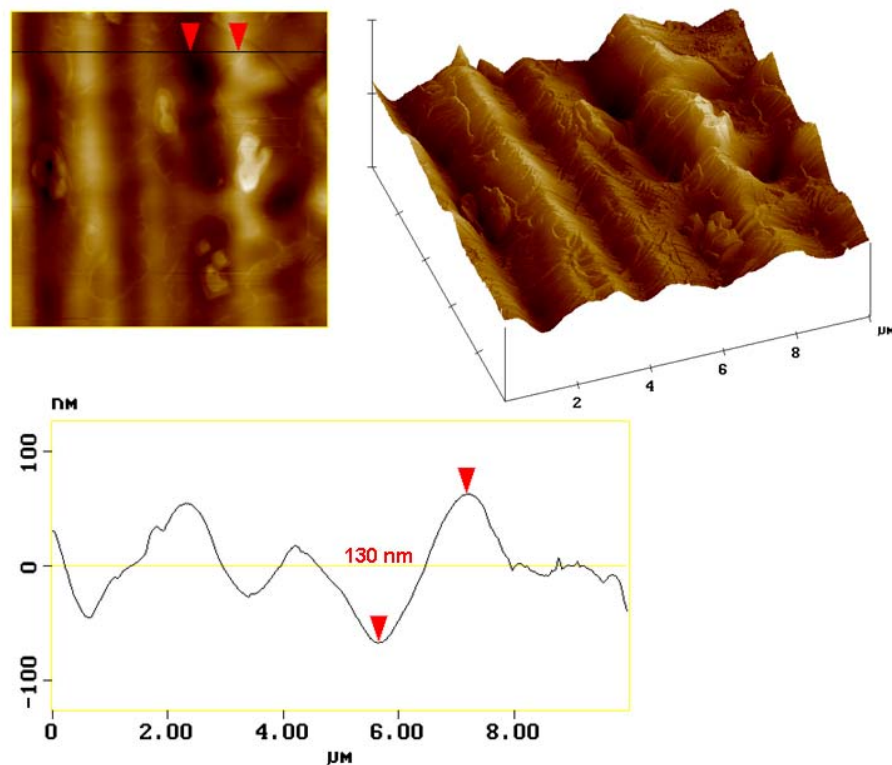


Abbildung 27: AFM-Aufnahme der schmalen Riefen der Stahlfolie.

Die schmalen Riefen sind etwa $2\text{ }\mu\text{m}$ breit und zwischen 100 nm und 130 nm tief. An den AFM-Aufnahmen ist insbesondere auch in der dreidimensionalen Darstellung erkennbar, dass die Oberflächentopographie sehr uneinheitlich ist. Auch die Riefen selbst sind nicht durchgängig einheitlich breit und hoch, sie sind vielmehr relativ stark zerklüftet.

Die im REM sichtbare Feinstruktur der Metalloberfläche ist auch im AFM abbildbar. Abbildung 28 (Seite 53) zeigt einen $10\text{ }\mu\text{m}$ Scan der Edelstahloberfläche in zweidimensionaler Darstellung.

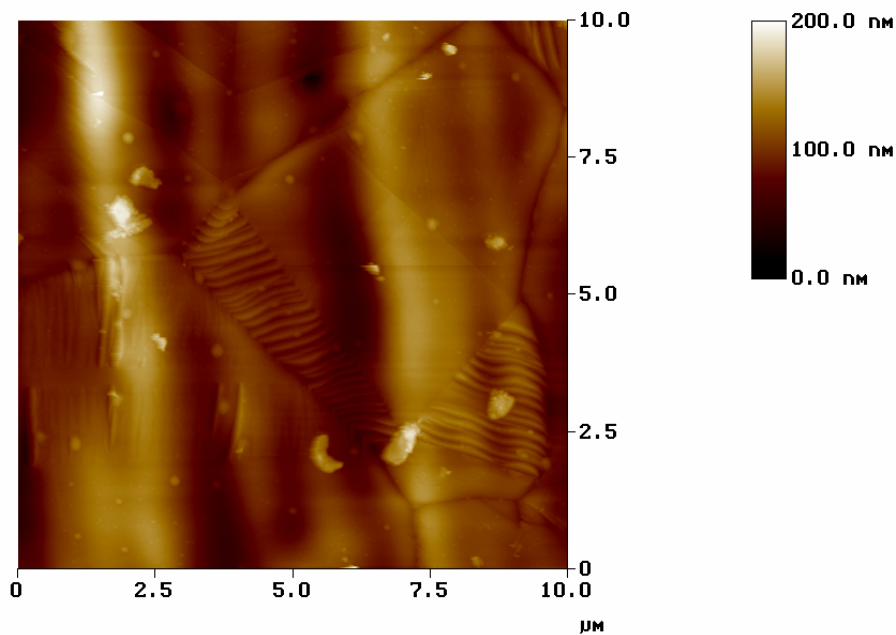


Abbildung 28: AFM-Aufnahme der Feinstruktur der Stahlfolie.

Im Gegensatz zu den REM-Aufnahmen sind im AFM bei dieser Auflösung sowohl die Erhebungen und Vertiefungen der Riefen als auch die Feinstruktur auf der Edelstahloberfläche deutlich erkennbar.

Die Riefen- und Feinstruktur auf den Folien ist ein Vorteil für die katalytische Aktivität der später hergestellten Kontakte, da die Strukturierung eine für die Katalyse vorteilhafte, vergrößerte Oberfläche bietet. In ihrem Aussehen ähnelt die Streifenstruktur dem Wellenprofil moderner Metallkatalysatoren (siehe Abbildung 7, Seite 20). Daher könnte sie eine turbulente Strömung entlang der Stahloberfläche im Mikrobereich verursachen, die für einen intensiveren Stoffaustausch an der Katalysatoroberfläche sorgt.

3.4 Aerosolherstellung und Oberflächenbelegung

3.4.1 Aerosolherstellung

Mit heutigen Zerstäubungsmethoden können heute Aerosole mit Tröpfchengrößen im Mikrometerbereich erzeugt werden.^[96,97] Dies kann unter anderem durch Zerstäubung mit einem Treibgas bei erhöhtem Druck (pneumatisch) geschehen. Hierfür stehen mittlerweile zahlreiche Zerstäuberdüsen zur Verfü-

gung, die verschiedene Spraygeometrien hervorbringen. So können in Abhängigkeit von der Düsengestaltung zum Beispiel flache oder konische Sprayformen entstehen. Beispiele für verschiedene Zerstäubertypen sind in Abbildung 29 dargestellt.^[98]

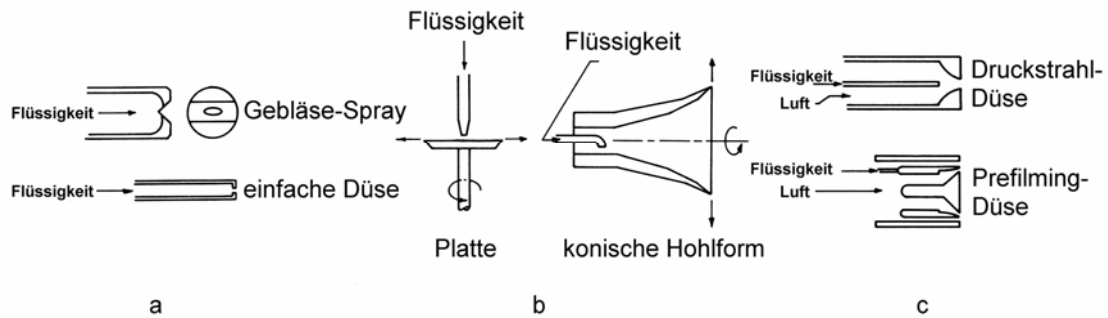


Abbildung 29: Unterschiedliche Zerstäubertypen: a) Druckzerstäuber, b) Drehzerstäuber, c) Zweistromzerstäuber.

Die Drehzerstäuber (b) erzeugen ein kreisrundes, flaches beziehungsweise konisches Aerosol durch Zentrifugalkräfte mittels Rotation. Die Druck- (a) und Zweistromzerstäuber (c) erzeugen, je nach Geometrie der Düsenöffnung, ebenfalls flache oder konische Aerosole. Dies geschieht jedoch durch den schlagartigen Abbau des erzeugten Staudrucks innerhalb der Düse an der Abrisskante der Düsen Spitze (a), beziehungsweise durch turbulente Verwirbelung der Flüssigkeit durch das Treibgas (c).^[99]

Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Zerstäuber (Pralldüse und Airbrush-Pistole) funktionieren nach dem Prinzip der Zweistromzerstäuber (c). Die Pralldüse kombiniert bei der Aerosolherstellung durch einen besonderen Aufbau den schlagartigen Abbau des inneren Staudrucks mit einer turbulenten Verwirbelung der Flüssigkeit durch das Treibgas. Die Airbrush-Pistole hingegen erzeugt das Aerosol allein durch eine turbulente Verwirbelung der Flüssigkeit durch das Treibgas beim Austritt aus der Düsen Spitze (Druckstrahl-Düse). Im Folgenden werden die beiden Zerstäuber und deren Einsatz zur Belegung der Substratoberflächen näher erläutert.

3.4.2 Einstufige Oberflächenbelegung durch pneumatische Zerstäubung mittels Pralldüse

Die Belegung der Substrate soll zunächst in einem einstufigen Prozess erfolgen, bei dem die Aerosol-Generierung direkt im Pyrolyse-Reaktor bei zeitgleicher Plasmazündung erfolgt und so die direkte Strukturierung der Substratoberflächen mit ligandfreien Metall-Nanopartikeln ermöglicht wird. Dabei wird die verwendete Spraylösung direkt durch die Plasmazone zerstäubt, so dass die in Lösung stabilen Metall-Nanopartikel auf dem Weg zur zu strukturierenden Substratoberfläche von ihrer organischen Ligandhülle befreit werden. Das Substrat wird dabei nicht unmittelbar in die Plasmazone eingeführt, sondern auf der Probenhalterung unterhalb der Kathode positioniert. Wie in Abbildung 30 skizziert ist, wird die organische Ligandhülle durch die reaktiven Spezies des Plasmas (insbesondere Sauerstoffionen) idealerweise zu Kohlendioxid und Wasser oxidiert und so von der Oberfläche der Metall-Nanopartikel entfernt. Die Substratoberfläche wird aufgrund ihrer Positionierung unterhalb der Kathode selbst keiner reaktiven Oxidation unterzogen und daher nicht verändert.

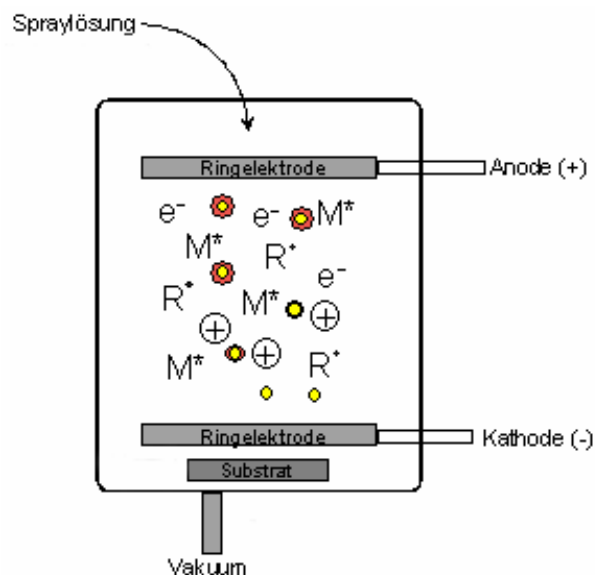


Abbildung 30: Schematische Darstellung einer pneumatischen Spray-Pyrolyse.

Für die Zerstäubung bei gleichzeitiger Plasma-Pyrolyse bietet sich das pneumatische Zerstäuben mittels einer in den Plasmareaktor einbaubaren, so genannten *Pralldüse* an. Abbildung 31 zeigt schematisch den Aufbau der verwendeten Pralldüse.^[23]

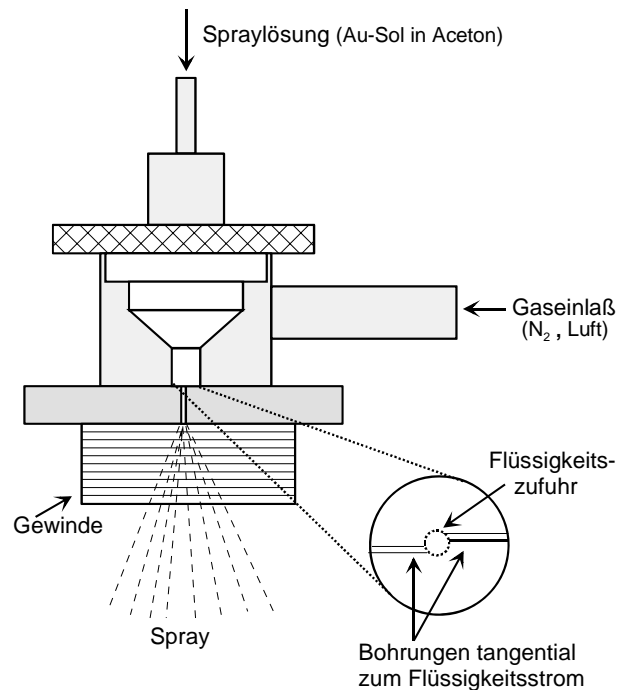


Abbildung 31: Schematische Darstellung der eingesetzten Pralldüse.

Mit einer Pralldüse können möglichst monodisperse Aerosole mit einem relativ geringen Anteil an Treibgas mit sehr guter Reproduzierbarkeit erzeugt werden.

Der Sprühkopf besteht aus einem konisch geformten Hohlraum (die eigentliche Pralldüse) in dem die geförderte Flüssigkeit gestaut und somit der innere Druck erhöht wird. Die zu versprühende Flüssigkeit wird hierbei mit einem konstanten Volumenstrom in die Pralldüse gefördert, wobei gleichzeitig das Treibgas (Stickstoff) mit einem definierten Druck seitlich in die Düse geleitet wird. Durch die an der konisch geformten Unterseite der Pralldüse angebrachten Bohrungen erzeugt das Treibgas durch eine tangentiale Umströmung des Flüssigkeitsstrahls eine turbulente Verwirbelung. Durch den zusätzlichen schlagartigen Abbau des Staudrucks der Flüssigkeit an der Abrisskante resultiert hierbei ein monodisperses Aerosol mit Tröpfchendurchmessern im Submikrometerbereich.^[23,99]

Da die Pralldüse stromlos (pneumatisch) betrieben wird kann sie zeitgleich mit der Plasma-Pyrolyse eingesetzt werden ohne dass sich gegenseitige Störungen ergeben. Zur Optimierung des im Pyrolyse-Reaktor erzeugten Aerosols muss jedoch der verminderte Druck von circa 1 mbar im Reaktor berücksichtigt werden. Hierdurch wird eine zusätzliche Expansion der gebildeten Aerosoltröpfchen verursacht. Diese Expansion initiiert eine Temperaturabsenkung, die ein Gefrieren der gebildeten Tröpfchen bewirkt. Daher mussten als Spraylösungen Gemische aus Ethanol oder Aceton und Wasser in einem Verhältnis von 1:1 verwendet werden, da diese, im Gegensatz zu rein wässrigen Lösungen, während des Versprühens nicht gefrieren.

Ein stabiles, homogenes Aerosol bei gleichzeitiger Pyrolyse entsteht nur dann, wenn ein optimales Verhältnis von Treibgasdruck und Volumenstrom der Spraylösung eingestellt wird. Das bevorzugt einzustellende Verhältnis dieser korrespondierenden Parameter ist ein Druck von circa 0,4 – 0,6 bar und ein Volumenstrom der Spraylösung von circa 5 – 6 mL/h.

Die unternommenen Versuche zeigten jedoch, dass die Pralldüse in Kombination mit einer gleichzeitigen Plasma-Pyrolyse ungeeignet ist, um mit Metall-Nanopartikeln möglichst dicht belegte Metalloberflächen zu erzeugen.

Da die Spraylösungen aus 1:1 Gemischen aus Kolloid-Sol und Ethanol oder Aceton bestehen müssen, ist eine hohe Verdünnung der Kolloid-Sole erforderlich. Bei zu hoher Partikelkonzentration im Sol würden bei Zugabe des Ethanols beziehungsweise Acetons die Cluster/Kolloide koagulieren und ausfallen. Mit derart hochverdünnten Lösungen ist nur eine Belegung mit einigen wenigen Partikeln pro 100 μm^2 , jedoch keine möglichst dichte Belegung der Substratoberflächen möglich.

Zum anderen neigen die sich in der Plasmazone bildeten ligandfreien Nanopartikel zur Koagulation und bilden daher während der Spray-Pyrolyse auf dem Weg zum Substrat überwiegend uneinheitlich große Nanopartikel sowie Aggregate kleinerer Partikel (siehe Abbildung 32, Seite 58).

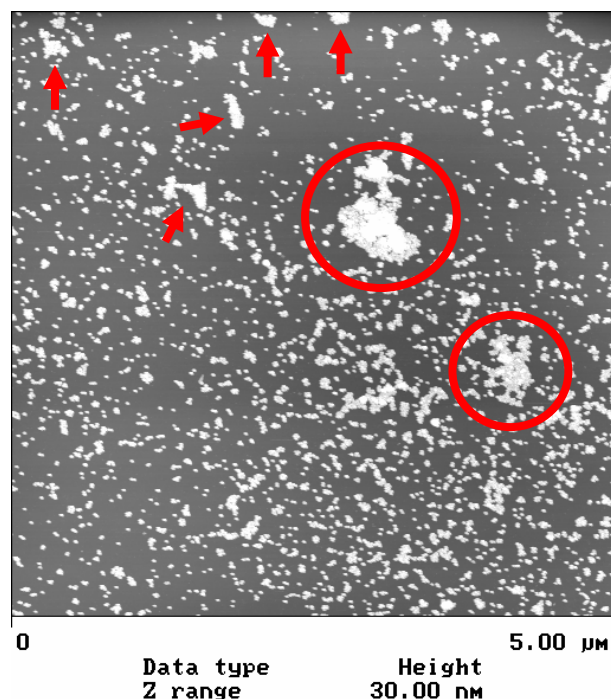


Abbildung 32: AFM-Aufnahme einstufig versprühter Goldkolloide (16 nm) bei erhöhter Partikelkonzentration in der Spraylösung.

In Abbildung 32 ist beispielhaft eine AFM-Aufnahme von einstufig versprühten 16 nm Goldkolloiden gezeigt. Insbesondere in den markierten Bereichen sind deutlich größere Aggregate von Partikeln sowie größere Partikel mit Durchmessern von teilweise mehr als 50 nm – 100 nm zu sehen. Die größeren Partikel und Aggregate sind zum Teil durch Koagulation ligandfreier Partikel in der Plasmazone und zum Teil bereits durch Koagulation der noch ligandstabilisierten Partikel in der aufkonzentrierten Spraylösung entstanden. Die deutlich kleineren Aggregate hingegen bilden sich vermutlich durch den Einfluss elektrischer und kinetischer Energie auf dem Weg durch die Plasmazone.^[23]

Um überhaupt eine signifikante Belegung der Oberfläche zu erzielen, wurde bei diesem Versuch die Partikelkonzentration im Sol durch Einengen auf 1/8 seiner ursprünglichen Flüssigkeitsmenge auf das Doppelte erhöht. Die Konzentration an Metall-Nanopartikeln ist dadurch circa um den Faktor 10^4 höher als im ursprünglichen Sol. Anschließend wurde Aceton im Verhältnis 1:1 hinzugefügt und die so erhaltene aufkonzentrierte Spraylösung mittels Pralldüse bei gleichzeitiger Plasma-Pyrolyse 30 min versprüht.

Auch für eine zweistufige Oberflächenbelegung, bei der die Metall-Nanopartikel zunächst auf die Substratoberfläche aufgebracht und erst anschließend einer Plasma-Pyrolyse-Behandlung unterzogen werden, ist die Pralldüse nicht in dem Maße geeignet wie es andere Zerstäubertypen sind. Die Pralldüse ist bauartbedingt außerdem zu unhandlich und bietet nur einen relativ kleinen, gerichteten Spraykegel, was für eine Belegung größerer Substratoberflächen im Bereich von 25 cm² ungeeignet ist. Daher wurde dieses Konzept an dieser Stelle nicht weiter verfolgt.

Wesentlich besser geeignet ist hier die pneumatische Aerosolerzeugung mittels einer so genannten *Airbrush-Pistole*, die im folgenden Kapitel, zusammen mit einer zweistufigen Oberflächenbelegung, näher beschrieben wird.

3.4.3 Zweistufige Oberflächenbelegung durch pneumatische Zerstäubung mittels Airbrush-Pistole

Hierbei werden die Metall-Nanopartikel im ersten Schritt zunächst durch pneumatische Zerstäubung in Lösung auf die Metalloberfläche aufgebracht, mit VE Wasser von anhaftenden Salzen und Stabilisator-Resten¹¹ aus der Lösung befreit und getrocknet. Anschließend werden die belegten Metallfolien im zweiten Schritt einer Pyrolyse-Behandlung in einem Argon/Sauerstoff-Plasma unterzogen. Abbildung 33 (Seite 60) zeigt schematisch die zweistufige pneumatische Spray-Pyrolyse.

¹¹ Die in den Lösungen vorhandenen Salze und Stabilisator-Reste resultieren aus dem Herstellungsprozess der Cluster und Kolloide (siehe Kapitel 2.1.3.3, Seite 11).

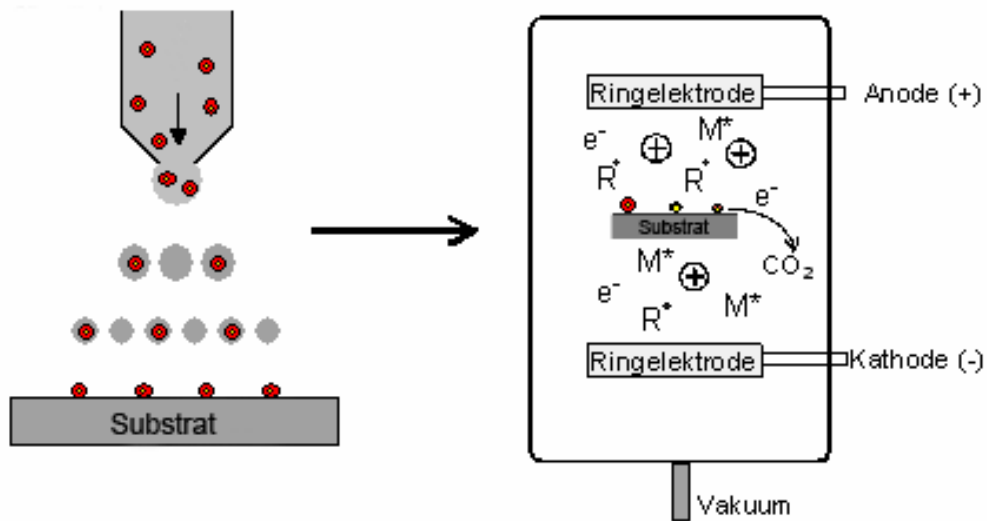


Abbildung 33: Schematische Darstellung der zweistufigen pneumatischen Spray-Pyrolyse.
Links: 1. Stufe (Belegung), rechts: 2. Stufe (Plasma-Pyrolyse-Behandlung).

Die pneumatische Zerstäubung der in Lösung befindlichen Metall-Nanopartikel soll hierbei mittels einer so genannten *Airbrush-Pistole* erfolgen. Das so genannte *Airbrush-Verfahren* ist eine relativ junge Technik, obwohl seit der Erfindung der Spraytechnik selbst schon über 100 Jahre vergangen sind. Die Entwicklung neuer, schnell trocknender und dünnflüssiger Lacke für die Automobilindustrie in den Zwanziger Jahren des letzten Jahrhunderts erforderte die (Weiter-)Entwicklung der Spraytechnik, da die Lacke zu dünnflüssig waren und zu schnell trockneten, um wie bisher mit einem Pinsel aufgetragen zu werden.^[80]

Das Airbrush-Verfahren bedient sich im Prinzip eines pneumatischen Zerstäubers mit Druckstrahl-Düse (siehe 3.4.1 „Aerosolherstellung“, Seite 53), der aus Handhabungsgründen pistolenähnlich gebaut ist (siehe Abbildung 34, Seite 61).



Abbildung 34: Die verwendete Double-Action-Airbrush-Pistole mit zwei zusätzlichen Flüssigkeitsbehältern.

Für die Zerstäuber stehen Düsen mit Durchmessern bis hinab zu nur 0,2 mm zur Verfügung. In Kombination mit variabel anzulegenden Drücken bis zu einigen bar ist so ein sehr feines Aerosol mit Tröpfchendurchmessern im Submikrometerbereich bei relativ hohen Flüssigkeits-Durchsätzen realisierbar. Daher bietet sich diese Zerstäuber-Technik für die beabsichtigte gleichmäßige und flächendeckende Belegung von Edelstahlfolien mit Metall-Nanopartikeln aus wässrigen und organischen Lösungen an.

Technisch unterscheidet man *Single-Action-* und *Double-Action-*Airbrush-Pistolen. Beim *Single-Action-Airbrush* werden Luft- und zufließende Flüssigkeitsmenge gemeinsam durch Zurückziehen des Bedienhebels geregelt. Beim *Double-Action-Airbrush* können Luft- und Flüssigkeitsmenge mit dem Bedienhebel separat geregelt werden.

Die verwendete Double-Action-Airbrush-Pistole wurde mit einer Düse mit 0,2 mm Durchmesser und Stickstoff mit einem Druck von 1 bar als Treibgas betrieben. Abbildung 35 (Seite 62) zeigt eine schematische Darstellung des technischen Aufbaus der verwendeten Airbrush-Pistole mit ihren Bauteilen.^[100]

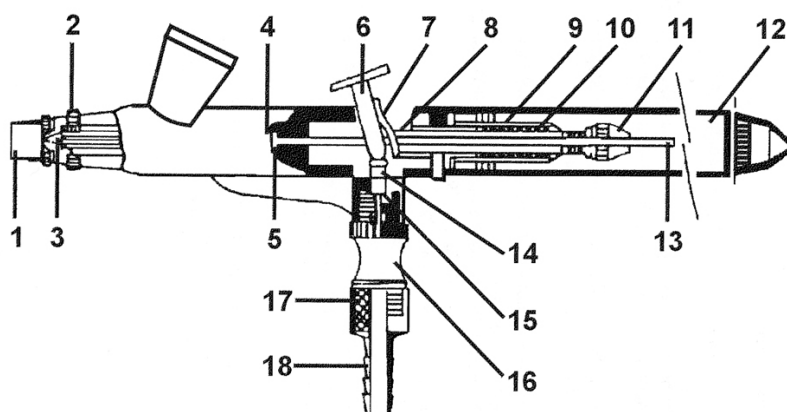


Abbildung 35: Schematische Darstellung des technischen Aufbaus der verwendeten Airbrush-Pistole (1: Nadelabdeckung, 2: Düsenabdeckung, 3: Düse, 4: O-Ring, 5: Abdichtung, 6: Betätigungshebel, 7: Hebelführung, 8: Nadelführung, 9: Federdeckel, 10: Feder, 11: Nadeleinstellschraube, 12: Kappe, 13: Nadel, 14: Stößel, 15: O-Ring, 16: Ventil, 17: Anschlussverschraubung, 18: Schlauchanschluss).

Da Wechselwirkungen zwischen den zu versprühenden Clustern/Kolloiden und dem Metall des an der Pistole angebrachten Flüssigkeitsbehälters zur Aggregation beziehungsweise Koagulation der Cluster/Kolloide führen können, wurden die Cluster-/Kolloid-Lösungen erst unmittelbar vor dem Versprühen mittels einer Pipette in den Flüssigkeitsbehälter eingefüllt und dann sofort versprüht. Hierdurch sollte eine möglichst kurze Verweildauer der Lösungen im Flüssigkeitsbehälter und damit möglichst wenige Wechselwirkungen zwischen den Clustern/Kolloiden und dem Behältermetall sichergestellt werden.

3.5 Belegung der Oberflächen mit Metall-Nanopartikeln

Da in den späteren Katalyseversuchen Nanopartikel der Edelmetalle Gold, Platin, Palladium und Rhodium als katalytisch aktive Komponenten eingesetzt werden sollten, wurden Cluster und Kolloide dieser Metalle dargestellt und auf die Substratoberflächen aufgesprüht. Tabelle 1 (Seite 63) gibt einen Überblick über die verwendeten Edelmetall-Nanopartikel.

Tabelle 1: Verwendete Cluster und Kolloide.

Element	Größe [nm]	Ligand
Gold	1,4	TPP, Cl
Gold	8	TPPTS
Gold	16	TPPTS
Palladium	15	Sulfanilat
Platin	2	TPPTS
Rhodium	2	TPPTS

Da die dargestellten 16 nm großen Goldkolloide präparativ sehr gut und mit hoher Reproduzierbarkeit zugänglich sind, dienten sie für den Optimierungsprozess der Oberflächenbelegung zunächst als Modellschubstanz. Außerdem bieten sie eine gute Charakterisierbarkeit im AFM. Zur Ermittlung der optimalen Parameter für die Sprüh-Belegung der Edelstahlfolien wurden zunächst Silizium-Wafer als Substrat verwendet, da diese mit ihrer atomar glatten Oberfläche eine bessere Charakterisierung der dargestellten Strukturen im AFM ermöglichen. Abbildung 36 zeigt die verwendeten 16 nm Goldkolloide in einer TEM-Aufnahme bei 225.000-facher Vergrößerung.

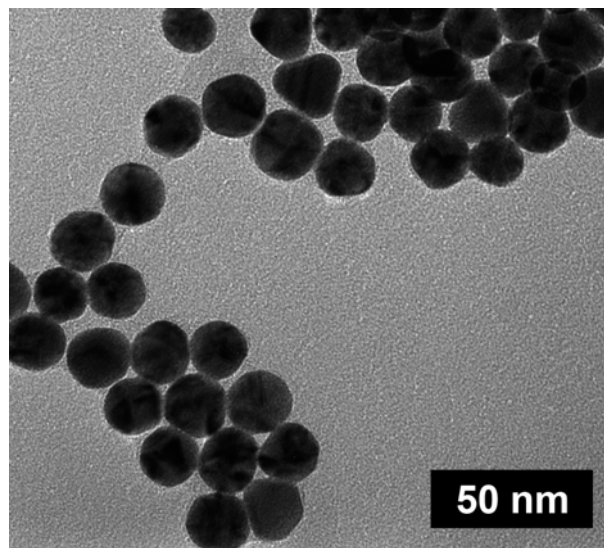


Abbildung 36: TEM-Aufnahme der dargestellten 16 nm Goldkolloide bei 225.000-facher Vergrößerung.

Wie in Abbildung 36 (Seite 63) zu erkennen ist, weisen die dargestellten 16 nm Goldkolloide eine enge Größenverteilung sowie eine überwiegend einheitliche Struktur auf.

Das Goldkolloid-Sol wurde zunächst so wie es aus dem Herstellungsprozess erhalten wurde einmal für 10 sec auf den Silizium-Wafer aufgesprüht, anschließend mit VE-Wasser gewaschen und getrocknet. Abbildung 37 zeigt die AFM-Aufnahme einer Silizium-Wafer-Oberfläche, die mittels pneumatischer Zerstäubung¹² mit 16 nm Goldkolloiden belegt wurde.

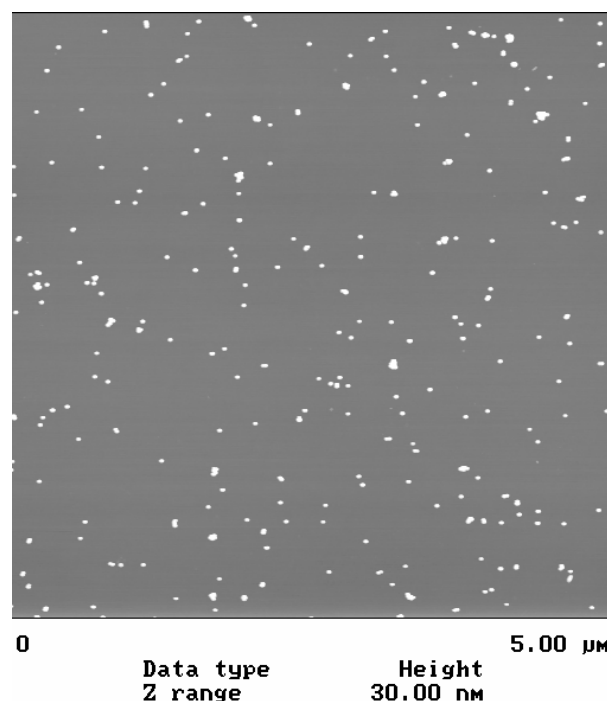


Abbildung 37: AFM-Aufnahme einer Silizium-Wafer-Oberfläche, die mit 16 nm großen Goldkolloiden belegt wurde.

Man erkennt, dass sich die Partikel sowohl einzeln voneinander separiert als auch in Form kleiner Zweier- und Dreier-Aggregate auf der Oberfläche ablagern. Auf der abgebildeten Oberfläche sind circa 300 Partikel zu erkennen¹³, das heißt, dass sich pro μm^2 circa 12 Partikel befinden. Ein einmaliges Besprühen der

¹² Die pneumatische Zerstäubung erfolgte unter den in Kapitel 3.4.3 (Seite 59) erläuterten Bedingungen.

¹³ Die Anzahl der Partikel wurde durch Auszählen bestimmt.

Oberflächen reicht daher nicht aus, um eine dichte Bedeckung zu erzielen. Auch mit einer Verlängerung der Spraydauer allein wäre keine signifikante Steigerung der Belegungsdichte erreichbar. Dies resultiert daraus, dass sich auch Salze und Stabilisator-Reste aus dem Sol auf der Oberfläche ablagern. Darauf lagern sich während des Sprühvorgangs wiederum weitere Kolloide ab, die im anschließenden Spülvorgang mit Wasser zusammen mit den Salzen und Stabilisator-Resten wieder von der Oberfläche herunter gewaschen werden. Diejenigen Kolloide, die direkt auf der Oberfläche zu liegen kommen haften dagegen fest auf der Oberfläche.

Daher ist es notwendig die Oberfläche in mehreren Durchgängen zu belegen, bei denen die Silizium-Wafer/Stahlfolien nach jedem Sprüh-/Trocknungs-Vorgang durch spülen mit VE-Wasser von anhaftenden Salzen und überschüssigen Stabilisator-Resten befreit werden. Nach anschließender Trocknung werden diese Proben erneut besprüht. In Abbildung 38 ist die Oberfläche eines Silizium-Wafers gezeigt, der auf diese Weise fünffach mit 16 nm großen Goldkolloiden belegt wurde.

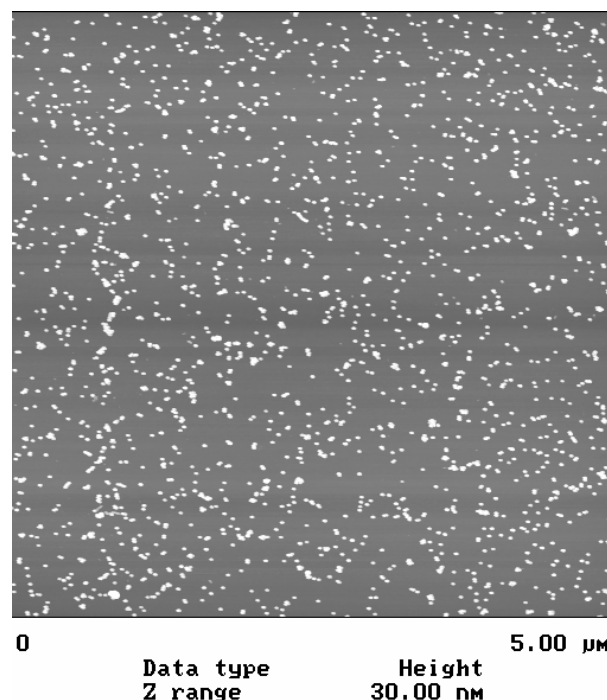


Abbildung 38: AFM-Aufnahme einer Silizium-Wafer-Oberfläche, die fünffach mit 16 nm großen Goldkolloiden belegt wurde.

Nach fünfmaligem Besprühen ist die Oberfläche sichtbar dichter belegt. Auf den abgebildeten $25\text{ }\mu\text{m}^2$ befinden sich nunmehr circa 1700 Partikel, entsprechend 70 Partikel pro μm^2 . Durch fünfmaliges Besprühen wurde die Anzahl der Partikel auf der Oberfläche gegenüber einmaligem Besprühen also circa versechsfacht. Der überwiegende Teil der Oberfläche ist jedoch noch unbelegt. Daher wurde die Anzahl der Sprühvorgänge auf zehn erhöht. Die dadurch erzielte Belegung ist in Abbildung 39 gezeigt.

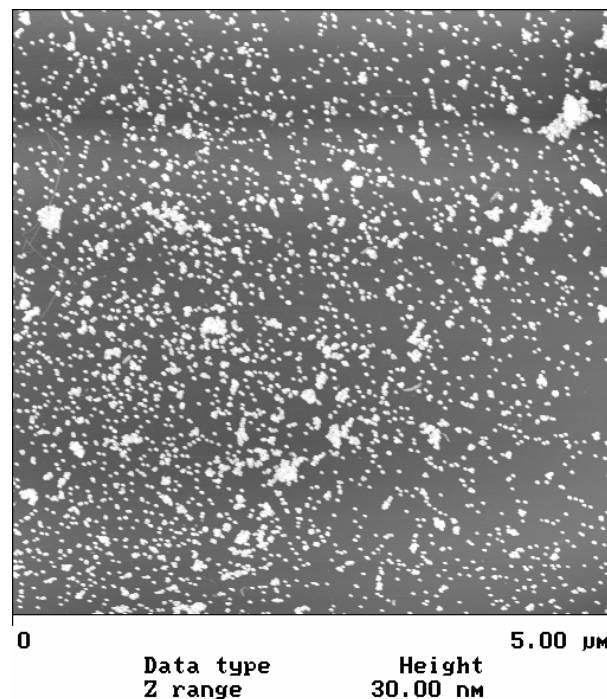


Abbildung 39: AFM-Aufnahme einer Silizium-Wafer-Oberfläche, die zehnfach mit 16 nm großen Goldkolloiden belegt wurde.

Es haben sich sowohl einzelne Kolloide als auch mehrere größere dreidimensionale Aggregate von Kolloiden auf der Oberfläche gebildet. Die Partikel der Aggregate haften sowohl untereinander als auch an der Oberfläche gut und werden durch die Spülvorgänge nicht heruntergewaschen.

Durch die höhere Anzahl an Sprühvorgängen konnte die Belegung zwar bereits gesteigert werden, jedoch konnte bislang auch nach zehn Sprüh-/Trocknungs-Vorgängen keine ausreichende Belegung der Oberfläche erzielt werden. Noch immer ist die Oberfläche zum größten Teil unbelegt.

Um die Anzahl der Sprühvorgänge nicht unverhältnismäßig in die Höhe zu treiben, musste ein anderer Parameter geändert werden. Daher wurde parallel zur Erhöhung der Anzahl der Sprühvorgänge die Konzentration der Nanopartikel im Sol auf circa das Doppelte erhöht. Dies geschah durch Einengen des Sols am Rotationsverdampfer auf $1/8$ seiner ursprünglichen Flüssigkeitsmenge. Abbildung 40 zeigt die AFM-Aufnahme einer Silizium-Wafer-Oberfläche, die zunächst einmal mit 16 nm großen Goldkolloiden bei doppelter Partikel-Konzentration im Sol belegt wurde.

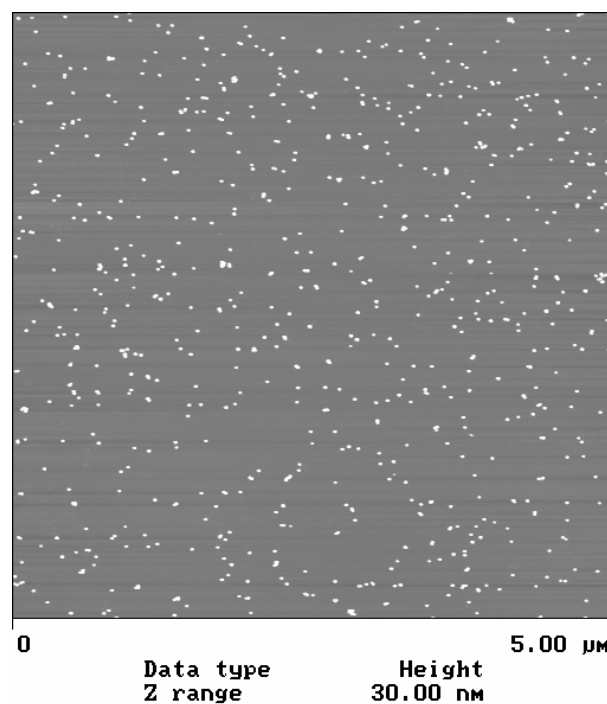


Abbildung 40: AFM-Aufnahme einer Silizium-Wafer-Oberfläche, die einfach mit 16 nm großen Goldkolloiden, bei doppelter Partikel-Konzentration im Sol, belegt wurde.

Die Kolloide haben sich trotz der gesteigerten Partikel-Konzentration überwiegend separat auf der Oberfläche abgelagert. Es kommt kaum zur Ausbildung von Aggregaten bei einer gleichmäßigen Verteilung der Partikel. Auf der abgebildeten Oberfläche haben sich circa 700 Partikel ($\approx 30 \cdot (\mu\text{m}^2)^{-1}$) abgelagert. Das heißt, dass die Belegungsdichte durch die Verdoppelung der Partikel-Konzentration im Sol gegenüber der entsprechenden Probe mit nicht aufkonzentriertem Sol mehr als verdoppelt werden konnte. Mit der Durchführung von insgesamt fünf

Sprüh-/Trocknungsvorgängen konnte die Belegungsdichte weiter gesteigert werden. Dabei ist auch die Gleichmäßigkeit der Belegung zufriedenstellend (siehe Abbildung 41).

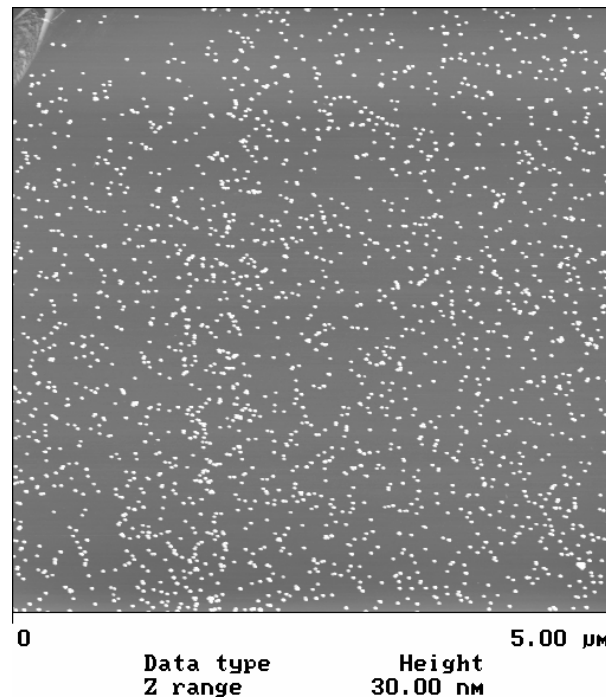


Abbildung 41: AFM-Aufnahme einer Silizium-Wafer-Oberfläche, die fünfmal mit 16 nm großen Goldkolloiden, bei doppelter Partikelkonzentration im Sol, belegt wurde.

Die Partikel haben sich fast ausschließlich separiert voneinander abgelagert. Es kommt nur zur Ausbildung weniger Zweier- und Dreier-Aggregate, größere Aggregate kommen hingegen nahezu nicht vor. Im Gegensatz zur entsprechenden Probe mit nicht aufkonzentriertem Sol, bei der sich circa 1700 Partikel auf der abgebildeten Oberfläche befinden (siehe Abbildung 38, Seite 65), haben sich hier circa 2000 Partikel abgelagert. Das heißt, dass die Belegungsdichte zumindest in dem abgebildeten Bereich der Probe gegenüber der Probe mit nicht aufkonzentriertem Sol nicht wesentlich gesteigert ist. Ein Grund hierfür könnte sein, dass bereits das verwendete Spray-Sol nicht genau die gewünschte Konzentration aufwies. Bedingt durch den Herstellungsprozess ist die Konzentration der Spray-Sole nicht absolut exakt bekannt und kann leicht variieren.

Durch eine nochmalige Erhöhung der Anzahl der Sprühvorgänge wurde die Belegungsdichte nochmals gesteigert. In Abbildung 42 ist die AFM-Aufnahme einer Silizium-Wafer-Oberfläche gezeigt, die zehnfach mit 16 nm großen Goldkolloiden bei doppelter Partikel-Konzentration im Sol belegt wurde.

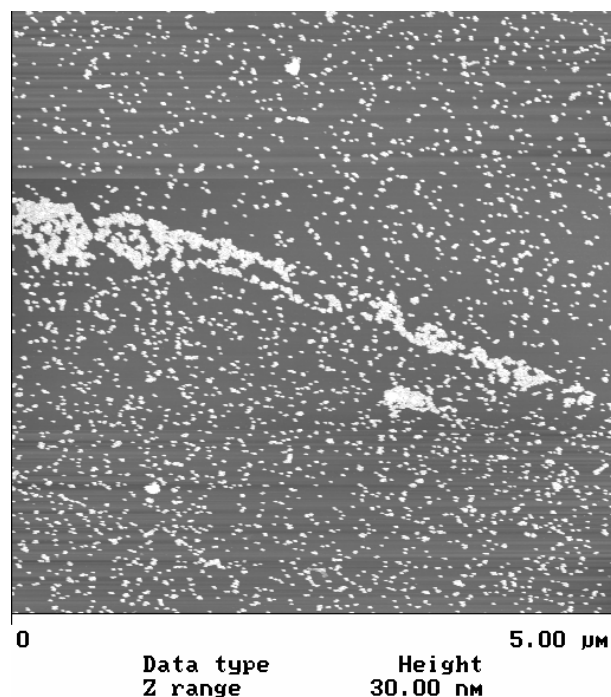


Abbildung 42: AFM-Aufnahme einer Silizium-Wafer-Oberfläche, die zehnfach mit 16 nm großen Goldkolloiden, bei doppelter Partikel-Konzentration im Sol, belegt wurde.

Die Gleichmäßigkeit der Belegung ist auch hierbei noch zufriedenstellend, wenngleich es stellenweise auch zu verstärkten Anhäufungen und Aggregation von Partikeln kommt. Auch die Ausbildung von Zweier- und Dreier-Aggregaten hat stark zugenommen, so dass nur noch wenige separierte Partikel auf der Oberfläche abgelagert sind. Die Belegungsdichte ist immer noch nicht flächendeckend und für eine Anwendung als Katalysator mit genügend hoher Aktivität ungenügend.

Da die herzustellenden Kontakte ohne die Hilfe einer die Oberfläche um mehrere tausend Quadratzentimeter vergrößernden Washcoats auskommen müssen, muss die Trägeroberfläche noch wesentlich dichter belegt werden. Idealerweise sollte dabei eine dicht geschlossene Oberfläche katalytisch aktiver Nanopartikel

auf dem Träger erzielt werden, um genügend katalytisch aktive Zentren für die Katalyse bereitzustellen.

Da bereits durch die Verdoppelung der Partikel-Konzentration im Sol eine signifikante Steigerung der Belegungsdichte erzielt werden konnte, wurde die Konzentration der Nanopartikel im Sol nochmals erhöht. Diesmal auf eine möglichst maximale Partikel-Konzentration im Sol. Dafür wurde das Kolloid-Sol bis kurz vor Beginn der Koagulation der Partikel am Rotationsverdampfer eingeeengt. Dies hat jedoch zur Folge, dass das Sol nur noch für wenige Stunden stabil ist und daher umgehend versprüht werden muss. Abbildung 43 zeigt die AFM-Aufnahme einer Silizium-Wafer-Oberfläche, die einmal mit 16 nm großen Goldkolloiden bei maximaler Partikel-Konzentration im Sol belegt wurde.

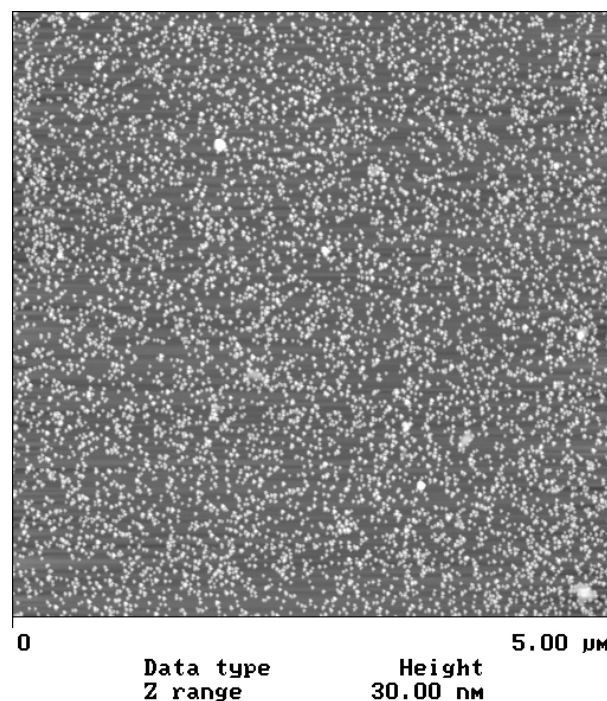


Abbildung 43: AFM-Aufnahme einer Silizium-Wafer-Oberfläche, die einfach mit 16 nm großen Goldkolloiden, bei maximaler Partikel-Konzentration im Sol, belegt wurde.

Deutlich erkennbar wurde die Belegungsdichte bereits nach einmaligem Besprühen erhöht. Trotz der hohen Partikel-Konzentration im Sol werden die Kolloide durch die Ligandhülle gut vor Koagulation geschützt, so dass es kaum zur Aggregation der Partikel kommt. Die Kolloide haben sich zwar dicht neben-

einander, jedoch separiert voneinander abgelagert. Es haben sich nur sehr wenige Zweier- oder Dreier-Aggregate gebildet und größere, dreidimensionale Aggregationen, wie sie teilweise in den vorangegangenen Versuchen auftraten, werden hier gar nicht beobachtet. Auch die Gleichmäßigkeit der Belegung ist sehr zufriedenstellend. Besonders deutlich ist die gesteigerte Belegungsichte im Vergleich mit den Proben mit nicht beziehungsweise doppelt konzentriertem Sol (siehe Abbildung 37, Seite 64 bzw. Abbildung 40, Seite 67). Bei diesen Proben haben sich, im Gegensatz zu dieser Probe, nur circa 300 beziehungsweise 700 Partikel auf den abgebildeten $25\text{ }\mu\text{m}^2$ abgelagert. Eine weitere Steigerung der Anzahl der Sprühvorgänge führt zu den gewünschten, gleichmäßig möglichst dicht belegten Oberflächen (siehe Abbildung 44).

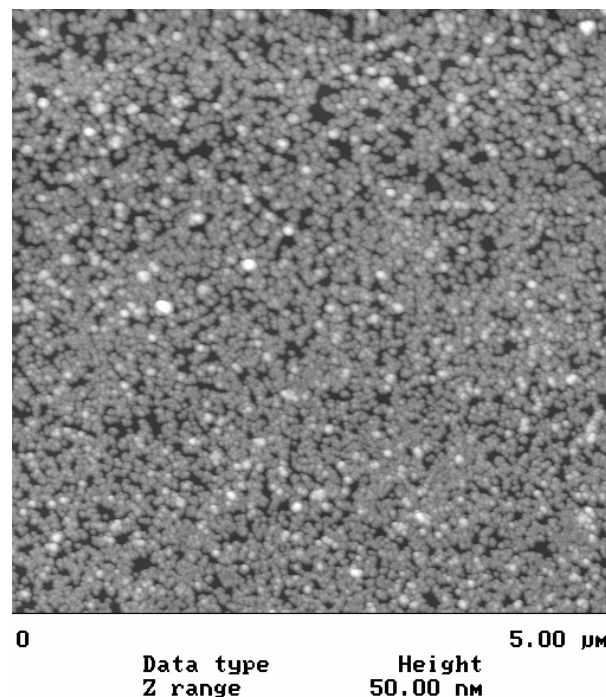


Abbildung 44: AFM-Aufnahme einer Silizium-Wafer-Oberfläche, die fünfmal mit 16 nm großen Goldkolloiden, bei maximaler Partikelkonzentration im Sol, belegt wurde.

Nach fünfmaligem Besprühen ist die Oberfläche wesentlich dichter und sehr gleichmäßig belegt. Es sind nur noch wenige Bereiche der Oberfläche unbelegt. Die Belegung erfolgt hierbei hauptsächlich in Form von Aggregaten über die gesamte Oberfläche. Es sind fast keine separierten Partikel mehr zu erkennen. Die

Kolloide bilden auf diese Weise eine dreidimensionale Schicht auf der Substratoberfläche aus. So resultiert im Gegensatz zu einer dichten Monolage eine vergrößerte Oberfläche, was positiv für die Katalyse ist, da den Reaktanden mehr aktive Zentren geboten werden. Die Partikel sehen insbesondere im unteren Bereich der Abbildung auf den ersten Blick etwas größer aus als auf den bisher gezeigten Abbildungen. Dies resultiert aus einer AFM-Spitzen-Geometrie mit etwas größerem Krümmungsradius, der während der Aufnahme durch Abnutzung und/oder Material-Anhaftungen weiter zunimmt.

Um auch die letzten unbelegten Bereiche mit Metall-Nanopartikeln zu schließen, wurden wieder zehn Sprühvorgänge durchgeführt. Abbildung 45 zeigt die AFM-Aufnahme der zehnmal mit 16 nm großen Goldkolloiden bei maximaler Partikel-Konzentration im Sol belegten Silizium-Wafer-Oberfläche.

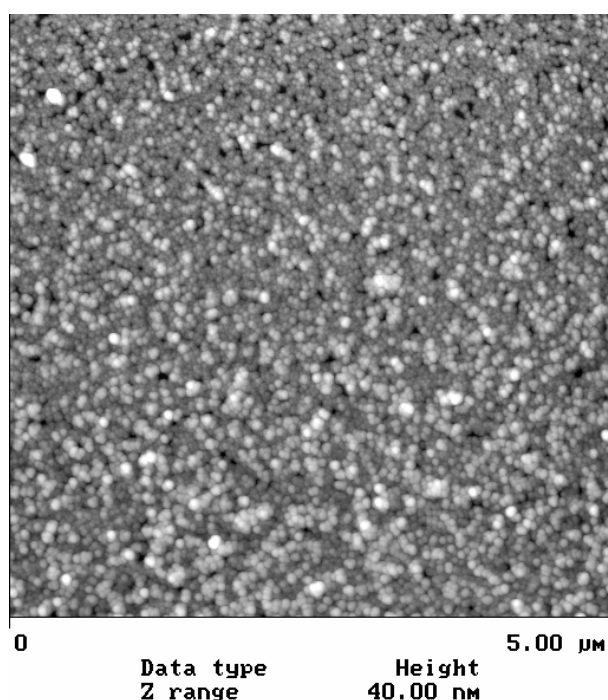


Abbildung 45: AFM-Aufnahme einer Silizium-Wafer-Oberfläche, die zehnfach mit 16 nm großen Goldkolloiden, bei maximaler Partikel-Konzentration im Sol, belegt wurde.

Wie in Abbildung 45 zu erkennen ist, ist nunmehr eine möglichst optimale Bedeckung der Substratoberfläche erreicht. Es sind nur noch sehr wenige Lücken vorhanden und die Belegung ist überwiegend gleichmäßig auf der gesamten

Oberfläche. An den helleren Partikeln¹⁴, die sich auf bereits vorhandenen Kolloiden abgelagert haben, ist ersichtlich, dass mit weiteren Sprühvorgängen keine Verbesserung der Belegung mehr zu erzielen ist. Weitere Kolloide würden sich ebenso lediglich auf den bereits vorhandenen ablagern. Alle weiteren Substrate wurden daher fortan zehnfach mit den entsprechenden Metall-Nanopartikeln bei möglichst hoher Partikel-Konzentration belegt.

Die mit den Edelmetall-Nanopartikeln belegten Substrate wurden anschließend unter den in Kapitel 3.1 (siehe Seite 38) erläuterten Bedingungen in der Plasma-Pyrolyse-Anlage einer oxidativen Plasma-Pyrolyse-Behandlung unterzogen und so die organischen Ligandhüllen der Nanopartikel sowie andere organische Verunreinigungen entfernt.

Es konnte bereits nachgewiesen werden, dass mit der verwendeten Plasma-Pyrolyse-Anlage die organische Ligandhülle von Metall-Nanopartikeln erfolgreich entfernt werden kann, ohne die Metall-Kerne der Nanopartikel oder das Substrat negativ zu beeinflussen.^[23] Als Nachweis der erfolgreichen Entfernung der Ligandhülle durch die Plasma-Pyrolyse-Behandlung kommt hierbei die Methode der Rasterkraftmikroskopie (AFM) zum Einsatz. Mit einer speziellen Auswertungsmethode können hierbei die Nanopartikel vor und nach der Plasmabehandlung vermessen werden, so dass aus der Höhendifferenz die Entfernung der Ligandhülle indirekt bewiesen werden kann. Abbildung 46 (Seite 74) zeigt AFM-Aufnahmen von Goldkolloiden vor und nach einer erfolgten Plasma-Pyrolyse-Behandlung mit dazugehörigem Höhenprofil.^[23]

¹⁴ In den gezeigten AFM-Aufnahmen werden Erhebungen hell, Vertiefungen dagegen dunkel angezeigt.

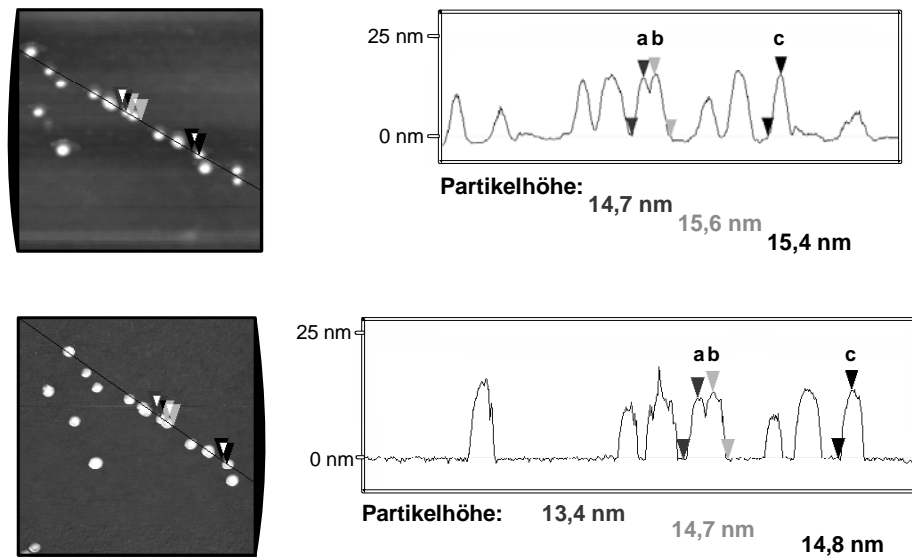


Abbildung 46: Nachweis der erfolgreichen Ligandenentfernung mittels Plasma-Pyrolyse anhand derselben Nanopartikel vor (oben) und nach der Pyrolyse (unten).

Eine andere Möglichkeit der Größenauswertung mittels AFM besteht in einer flächenmäßigen Auswertung der Größen-Häufigkeitsverteilung einer statistischen Anzahl beliebiger Partikel. Abbildung 47 zeigt die AFM-Aufnahmen zweier verschiedener Substratbereiche vor und nach einer Plasma-Pyrolyse-Behandlung mit dazugehöriger Größen-Häufigkeitsverteilung.^[23]

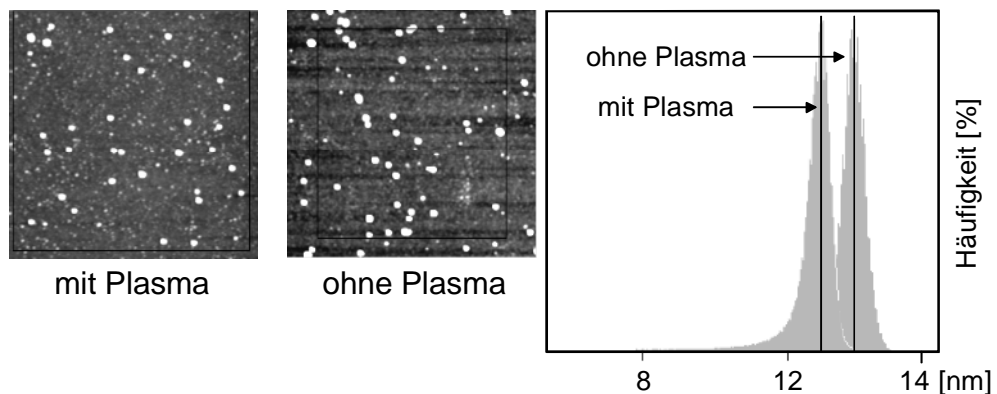


Abbildung 47: Nachweis der erfolgreichen Ligandenentfernung mittels Plasma-Pyrolyse anhand statistisch ausgewerteter Nanopartikel vor und nach der Pyrolyse.

In die Größenauswertung werden in diesem Falle alle innerhalb der Rechtecke in den AFM-Aufnahmen abgebildeten Partikel einbezogen. Wie an den Höhenprofilen zu sehen ist, nimmt die Größe der Partikel nach der Plasma-Pyrolyse-Behandlung im Rahmen der Messgenauigkeit um durchschnittlich 0,5 – 1 nm ab, was mit der experimentell beobachteten Dicke der organischen Ligandhülle von etwa 0,5 nm – 0,8 nm sehr gut übereinstimmt.

Nach erfolgter Plasma-Pyrolyse-Behandlung wurden die so dargestellten Metall-Katalysatoren in den zu untersuchenden Umsetzungen eingesetzt. Eine erfolgreiche katalytische Umsetzung an den dargestellten Kontakten gegenüber der katalytischen Inaktivität unbelegter Edelstahlfolien ist zusätzlich der indirekte Beweis für eine erfolgreiche Belegung sowie Immobilisierung der Metall-Nanopartikel auf den Folien.

3.6 Katalyseversuche

Die dargestellten Katalysatoren wurden bezüglich ihres Aktivitäts-, Selektivitäts- sowie Alterungsverhaltens untersucht. Zur Untersuchung des Einflusses einer die Nanopartikel schützenden Ligandhülle wurden die ligandfreien Kontakte außerdem mit ligandstabilisierten Kontakten verglichen. Die katalytischen Umsetzungen erfolgten an folgenden Reaktionen:

- Katalytische Selektivhydrierung von 1,3-Butadien
- Katalytische Oxidation/Reduktion von Kohlenmonoxid
- Katalytische Umsetzung eines synthetischen Abgasgemisches
- Katalytische Reduktion von Stickstoffmonoxid mit Ammoniak

Die Berechnung der Turn-Over-Frequency (TOF) als Maß für die Aktivität eines Katalysators erfolgt gemäß Gleichung (6) (siehe Seite 24). In der vorliegenden Arbeit beziehen sich die berechneten TOF-Werte dabei auf die Masse beziehungsweise Stoffmenge an Metall-Nanopartikeln auf der Edelstahlfolie. Die Menge an eingesetzten Metall-Nanopartikeln wird anhand des Platzbedarfs der jeweiligen Nanopartikel bei möglichst dichter Belegung der Oberfläche berechnet. Für diese Berechnung wird bei Einsatz von je 10 doppelseitig belegten Stahlfolien

mit je 25 cm² Fläche von einer gesamten Trägermaterialfläche von 500 cm², entsprechend $5 \cdot 10^{16}$ nm², ausgegangen. Aufgrund der in Abbildung 45 (siehe Seite 72) gezeigten Belegung der Stahlfolien sowie der Flächen- und Raumausfüllung kugelförmiger Teilchen, wird ein statistischer Wert von 80% Oberflächenbelegung angenommen. Daraus ergibt sich, zusammen mit den Durchmessern der jeweiligen Nanopartikel (siehe Tabelle 1, Seite 63), die Anzahl der auf der Trägeroberfläche befindlichen Partikel und daraus, mit der jeweiligen Molmasse der Partikel, die eingesetzte Katalysatorstoffmenge.

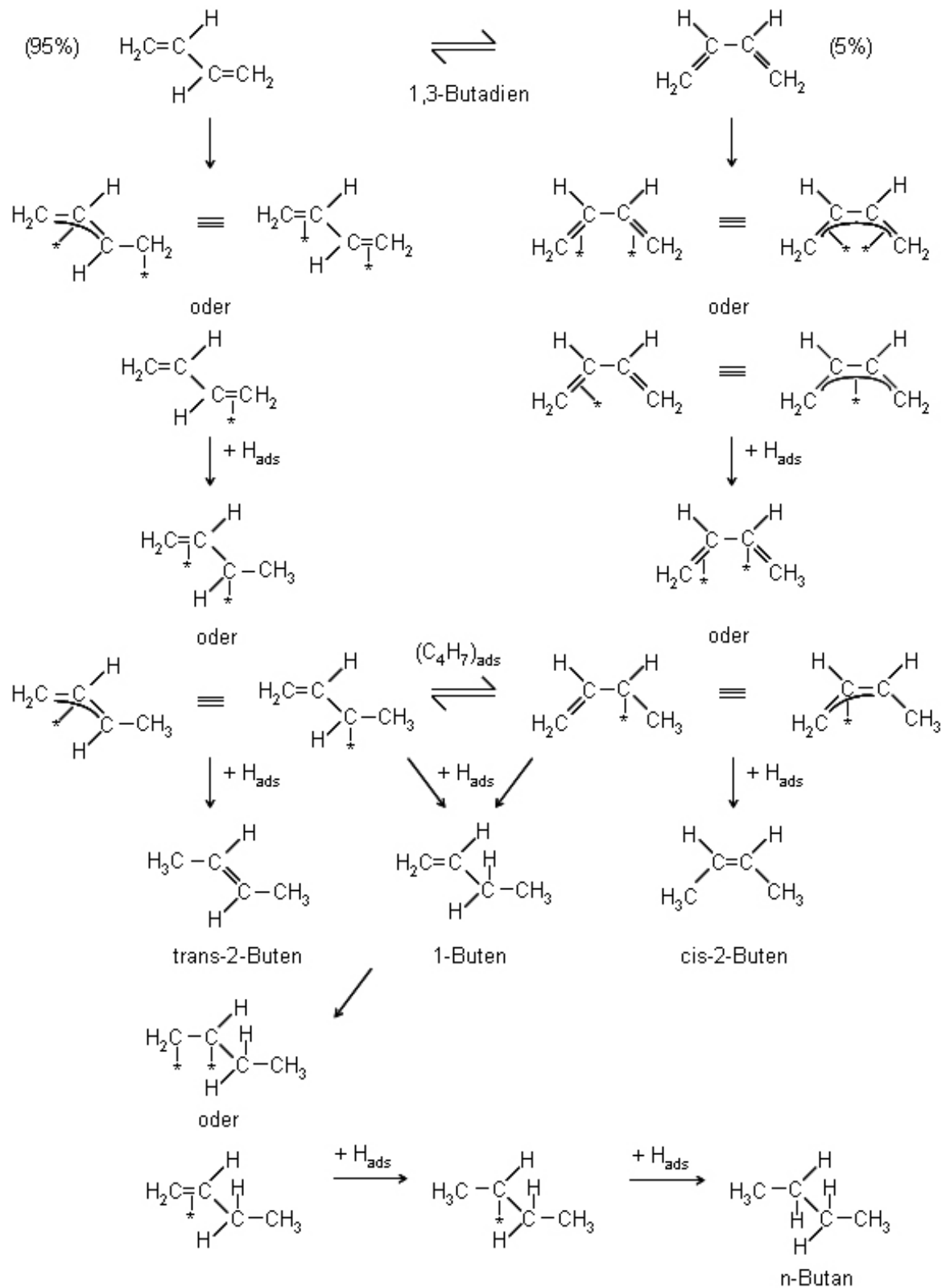
3.6.1 Katalytische Selektivhydrierung von 1,3-Butadien

3.6.1.1 Grundlagen

Aufgrund der verschiedenen möglichen Reaktionsprodukte der Selektivhydrierung von 1,3-Butadien eignet sich diese Reaktion nicht nur für Aktivitätsmessungen sondern insbesondere auch für Untersuchungen bezüglich der Selektivität eines Katalysators. Die möglichen Reaktionsprodukte, die je nach Hydrierungsgrad entstehen, sind 1-Buten, cis-/trans-2-Buten und n-Butan. Die grundsätzlich ebenso möglichen Isomerisierungen zu iso-Buten beziehungsweise iso-Butan treten in der Regel nicht auf. Außerdem sind die entstehenden Butene, hier insbesondere 1-Buten, in der chemischen Industrie gefragte Produkte. Daher ist die katalytische Hydrierung von 1,3-Butadien nunmehr seit über 40 Jahren von hohem wissenschaftlichen sowie industriellen Interesse.^[33-39]

Das Verhältnis der gebildeten Reaktionsprodukte hängt hierbei insbesondere vom Eduktverhältnis und vom eingesetzten Katalysator ab. Dabei handelt es sich in der Regel um Metalle wie Rh, Ir, Pt, Pd oder Cu. Aber auch Legierungen dieser Metalle, zum Teil auch mit Seltene Erden Metallen, finden hier Anwendung.^[101,102]

Schema 1 (Seite 77) zeigt den allgemeinen Reaktionsmechanismus der Hydrierung von 1,3-Butadien und gibt einen Überblick über die verschiedenen Koordinationsmöglichkeiten der auftretenden Spezies am Katalysator sowie die denkbaren Zwischenprodukte, die schließlich zu den genannten Produkten führen können.



Schema 1: Reaktionsmechanismus der 1,3-Butadien-Hydrierung.^[27]

* = Koordinationsstelle/aktives Zentrum des Katalysators

1,3-Butadien liegt in der Gasphase in einem Gleichgewicht zwischen zwei isomeren Formen vor, nämlich etwa 95% trans- und etwa 5% cis-1,3-Butadien. Diese Spezies können entweder an einem oder zwei aktiven Zentren des Katalysators über ein, zwei oder drei Elektronen koordinieren.

Die 2-Butene entstehen hierbei jeweils über eine 1,4-Addition. Aus dem trans/cis-Verhältnis lassen sich Rückschlüsse auf ihren Bildungsmechanismus ziehen. Zunächst entsteht bei der Übertragung eines H-Atoms vom Katalysator auf das C1-Atom des Diens ein halbhydriertes Zwischenprodukt $(C_4H_7)_{ads}$. Dieses kann, je nachdem welcher Zustand energetisch günstiger ist, entweder σ -/ π -olefinisch oder π -allylisch adsorbiert vorliegen. Ist das Zwischenprodukt π -allylisch gebunden, kann kein Konformationswechsel zwischen cis- und trans-Form stattfinden. Bei der Addition des zweiten H-Atoms am C4-Atom des Zwischenprodukts ergibt sich aufgrund des hohen Überschusses an ursprünglich vorhandenem trans-1,3-Butadien eine charakteristische Produktverteilung mit einem trans/cis-2-Buten-Verhältnis, das größer als 1 ist. Ist das $(C_4H_7)_{ads}$ -Zwischenprodukt hingegen σ -/ π -olefinisch an den Katalysator gebunden kann ein Konformationswechsel erfolgen, so dass ein trans/cis-2-Buten-Verhältnis von ungefähr 1 resultiert. 1-Buten entsteht hingegen durch 1,2-Addition von Wasserstoff an Butadien. Durch eine weitere Addition von Wasserstoff wird schließlich n-Butan gebildet.

Welches Metall als Katalysator eingesetzt wird ist hierbei sehr entscheidend, da dieser Faktor bestimmend ist, nach welchem der hier erläuterten möglichen Reaktionsmechanismen die Hydrierung von 1,3-Butadien abläuft. Kobalt oder Palladium beispielsweise stabilisieren bevorzugt die π -allylisch adsorbierte Zwischenstufe, so dass das halbhydrierte Zwischenprodukt praktisch ausschließlich π -allylisch adsorbiert an ihrer Oberfläche vorliegt.^[35,36,103] Daraus folgt eine hohe Selektivität für 1-Buten und trans-2-Buten, wobei das trans/cis-2-Buten-Verhältnis größer als 1 ist.

Andere Metalle, wie zum Beispiel Nickel, Rhodium, Iridium, Platin oder Kupfer hingegen stabilisieren den π -allylisch adsorbierten Zwischenzustand nicht, da er hier energetisch sehr ungünstig ist. σ -/ π -olefinisch adsorbierte Zwischenprodukte werden dagegen stabilisiert, so dass 1-Buten als Hauptprodukt und die

2-Butene etwa im Verhältnis 1:1, jedoch in deutlich geringeren Mengen, resultieren.^[37,101,103-105]

Die Addition des Wasserstoffs an Butadien erfolgt im Falle des Palladiums über den Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus, bei dem die beiden Reaktanden in adsorbierter Form miteinander reagieren. Da die gebildeten Butene wesentlich schwächer an Palladium koordiniert sind als das Dien, werden sie in der Regel rasch desorbiert und eine Weiterreaktion zu Butan unterdrückt. Hieraus resultiert die hohe Buten-Selektivität der Butadien-Hydrierung an Palladium. Da die Hydrierung sehr schnell abläuft, ist die Umsetzung durch die Diffusion der Reaktanden durch den Hauptgasstrom zur Katalysatoroberfläche bestimmt.^[106,107]

Der Einfluss verschiedener Metalle auf das Selektivitäts- und Aktivitätsverhalten kann anhand von Legierungen und bimetallicen Nanopartikeln, so genannten *Core-Shell-Nanopartikeln*, bei denen das Metall des Kerns ein anderes als das der Schale ist, in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung, besonders deutlich gemacht werden. BAHIA ET AL. führten Katalyseversuche mit Legierungen von Rhodium und Palladium durch, bei denen sich im Falle einer Rhodium-reichen Legierung diese eher wie elementares Rhodium, Palladium-reiche Legierungen dagegen eher wie elementares Palladium verhielten. Dem entsprechend steigt die Stereoselektivität für trans-2-Buten mit zunehmendem Palladium-Anteil an.^[101,102]

Gold, das selbst keine katalytische Aktivität bezüglich der Hydrierung von 1,3-Butadien zeigt, kann als Legierungsbestandteil von Palladium jedoch dessen Aktivität erhöhen. So ist beispielsweise CePd₂Au dreimal aktiver als CePd₃. CePd₂Au besitzt gegenüber CePd₃ eine andere Oberflächenzusammensetzung mit mehr aktiven Zentren in Form von Ecken- und Kantenatomen, woraus die erhöhte Aktivität des Katalysators resultiert.^[102]

Den Einfluss der Oberflächengeometrie auf die Hydrierung von Butadien untersuchten auch PRADIER ET AL. an Platin-Einkristall-Katalysatoren.^[37] Die Experimente ergaben, dass die Aktivität der Katalysatoren mit der Rauigkeit der Oberfläche und somit der Anzahl an aktiven Zentren in der Reihenfolge (111) < (100) < (110) ansteigt.

Die Dissoziation des Wasserstoffs am Metall wird durch diese aktiven Zentren gefördert. Da die Metalloberfläche mit adsorbiertem Butadien bedeckt ist, be-

stimmt die Anzahl dissoziiert an benachbarten Zentren vorliegender Wasserstoffatome die Reaktion. Die Selektivität hingegen ist überwiegend von der Temperatur und den Eduktverhältnissen der Reaktionspartner abhängig.

Die katalytische Hydrierung von 1,3-Butadien findet in den letzten Jahren aber auch zunehmend in der Industrie verstärkte Beachtung, da in der Petrochemie und Raffinerietechnik bei der Verarbeitung von Mineralölen und Mineralölschnitten hohe Mengen an 1,3-Butadien als Nebenprodukt anfallen. 1,3-Butadien wird zwar unter anderem für die Herstellung von Kautschuk sowie für die Kunststoffe ABS und PA66 (Nylon) benötigt, jedoch kommt es aufgrund der hohen Produktionsleistungen zu einem Überschuss an 1,3-Butadien.^[27,108] Daher ist es sinnvoll, diesen durch eine selektive Hydrierung zu Butenen weiter zu verarbeiten, die ihrerseits wiederum als Ausgangsstoffe zur Herstellung beispielsweise von Oxoalkoholen, PVC-Weichmachern, Polyethylenen, Methylethylketon und höheren Olefinen dienen.^[108-110] Aus diesen Gründen investierte die Industrie in den letzten Jahren verstärkt in die Forschung und Entwicklung von Anlagen zur selektiven Hydrierung von 1,3-Butadien zu Butenen, insbesondere zu 1-Buten.^[27]

Als Katalysatoren werden hierbei heute überwiegend Palladium-Katalysatoren auf Aluminiumoxid als Trägermaterial eingesetzt. Obwohl Palladium eine hohe Aktivität für die Doppelbindungsisomerisierung von 1-Buten zu 2-Buten besitzt, so dass keine extrem hohe Selektivität bezüglich 1-Buten erzielt werden kann, findet es bei der partiellen Hydrierung von 1,3-Butadien heute fast ausschließlich Verwendung. Der Grund hierfür ist, dass mit Palladium die unerwünschte Weiterhydrierung der Butene zu Butan unterdrückt werden kann. Die von der BASF AG eingesetzten Katalysatoren HO-12, HO-13 und HO-22 bestehen zum Beispiel aus 0,5 Gew%, 0,3 Gew% und 0,25 Gew% Pd auf Al_2O_3 .^[27]

Vor diesem Hintergrund bietet sich die Untersuchung der katalytischen Eigenschaften der darzustellenden Heterogenkatalysatoren anhand der Umsetzung von 1,3-Butadien mit Wasserstoff an. Indem die Ergebnisse mit denjenigen anderer bereits untersuchter sowie der zuvor genannten kommerziellen Katalysatoren verglichen werden, sollen die dargestellten Kontakte bezüglich ihrer Eignung für die Butadien-Hydrierung beurteilt werden.

Aufgrund der Tatsache, dass heute industriell überwiegend Palladium-Katalysatoren zur Selektivhydrierung von 1,3 Butadien eingesetzt werden, bestanden die in der vorliegenden Arbeit hergestellten Kontakte aus mit 15 nm großen Palladium-Nanopartikeln belegten Stahlfolien. Zum Vergleich des Aktivitäts- und Selektivitätsverhaltens mit den dargestellten Palladium-Katalysatoren wurden auf analoge Weise ebenfalls Platin-Katalysatoren, mit Platin-Clustern (2 nm) als katalytisch aktiver Komponente, dargestellt und untersucht.

3.6.1.2 Durchführung und Ergebnisse der Butadien-Hydrierung

Die Umsetzungen wurden in der in Kapitel 3.2 (siehe Seite 44) beschriebenen Katalyse-Apparatur durchgeführt. Die Edukte 1,3-Butadien und Wasserstoff werden in der Gasbürette im gewünschten Verhältnis gemischt und anschließend in die Apparatur eingeleitet. Alle Umsetzungen finden bereits bei Raumtemperatur statt. Da die Hydrierung von 1,3-Butadien jedoch eine stark exotherme Reaktion ist, kommt es beim Durchströmen des Katalysators anfangs kurzzeitig zu einer leichten Temperaturerhöhung um bis zu 5 °C im Reaktor.

Variation der Eduktverhältnisse

Da die katalytische Hydrierung von 1,3-Butadien, wie in den Grundlagen erläutert, zur Untersuchung der Aktivität wie auch der Selektivität eines Katalysators geeignet ist, wurde zunächst das Verhalten bei unterschiedlichen Eduktverhältnissen an den dargestellten Palladium-Katalysatoren untersucht. Durch die Variation des Eduktverhältnisses sollte sich die Selektivität der eingesetzten Katalysatoren ändern.

Zunächst wurde eine Hydrierung mit einem Verhältnis von Butadien:Wasserstoff von 2:1, das heißt mit Wasserstoff im Unterschuss, bei einer Gasgeschwindigkeit von 160 mL/min, untersucht. Abbildung 48 (Seite 82) zeigt den aufgenommenen Reaktionsverlauf der Butadien-Hydrierung an 15 nm großen Palladium-Partikeln unter den genannten Bedingungen.

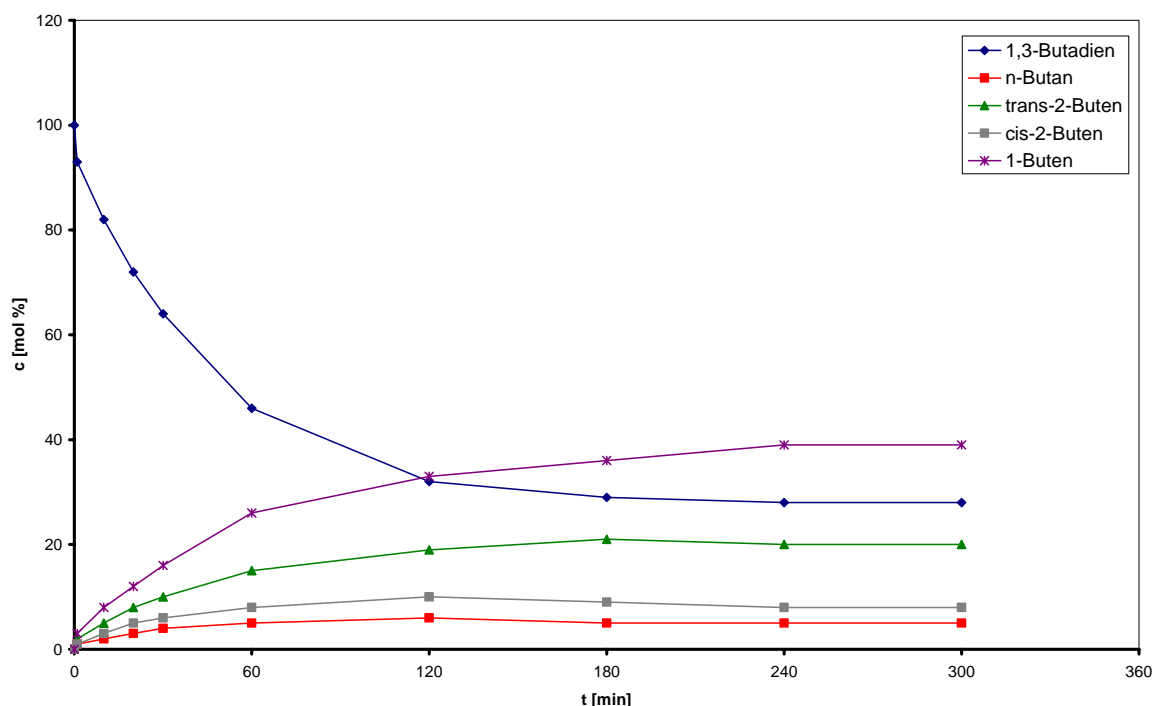


Abbildung 48: Reaktionsverlauf der Butadien-Hydrierung an Pd-Partikeln (15 nm);
Butadien:Wasserstoff = 2:1; Gasgeschwindigkeit 160 mL/min.

Bei dem eingestellten Eduktverhältnis wird das 1,3-Butadien aufgrund des Wasserstoff-Unterschusses nicht quantitativ umgesetzt. Es verbleibt ein Rest-Butadien-Anteil von circa 30 Mol% im Gasgemisch. Die gesamte Umsetzung bis zur Konstanz der Konzentrationen dauert 240 min. Das Hauptprodukt ist 1-Buten mit einem Anteil von circa 40 Mol%. Das Verhältnis trans-/cis-2-Buten ist deutlich größer als 1 und bestätigt damit den in den Grundlagen beschriebenen postulierten Bildungsmechanismus. Es kann also auch für den dargestellten Palladium-Katalysator auf Stahlfolie ein π -allylisch adsorbiertes, semihydriertes Zwischenprodukt angenommen werden. Es werden nur sehr geringe Mengen n-Butan gebildet, da Wasserstoff im Unterschuss vorliegt. Die in Abbildung 48 dargestellten Konzentrationsverläufe deuten darauf hin, dass die jeweiligen Produkte in Parallelreaktionen direkt aus 1,3-Butadien entstehen und unmittelbar nach ihrer Entstehung desorbiert werden, so dass sie nicht auf der Katalysatoroberfläche zu n-Butan weiterhydriert werden können. Die Katalysatoroberfläche ist also zu jeder Zeit vollständig mit Dien bedeckt. Dies ist typisch für Umsetzungen, bei denen Wasserstoff im Unterschuss vorliegt.^[33-39]

Für die durchgeführte Hydrierung ergibt sich ein TOF-Wert von $2,7 \text{ min}^{-1}$ bezüglich der Umsetzung von 1,3-Butadien. Dieser Wert wird am Ende dieses Kapitels, zusammen mit den im Folgenden ermittelten TOF-Werten, mit denen kommerzieller und anderer bereits untersuchter Katalysatoren verglichen und bewertet.

Beträgt das Verhältnis Butadien:Wasserstoff hingegen etwa 1, so findet eine nahezu äquimolare Umsetzung der Edukte statt. Abbildung 49 zeigt den Konzentrationsverlauf der einzelnen Komponenten im Verlauf der Umsetzung von Butadien mit Wasserstoff im Verhältnis 1:1, an einem 15 nm Palladium-Katalysator, wiederum bei einer Gasgeschwindigkeit von 160 mL/min.

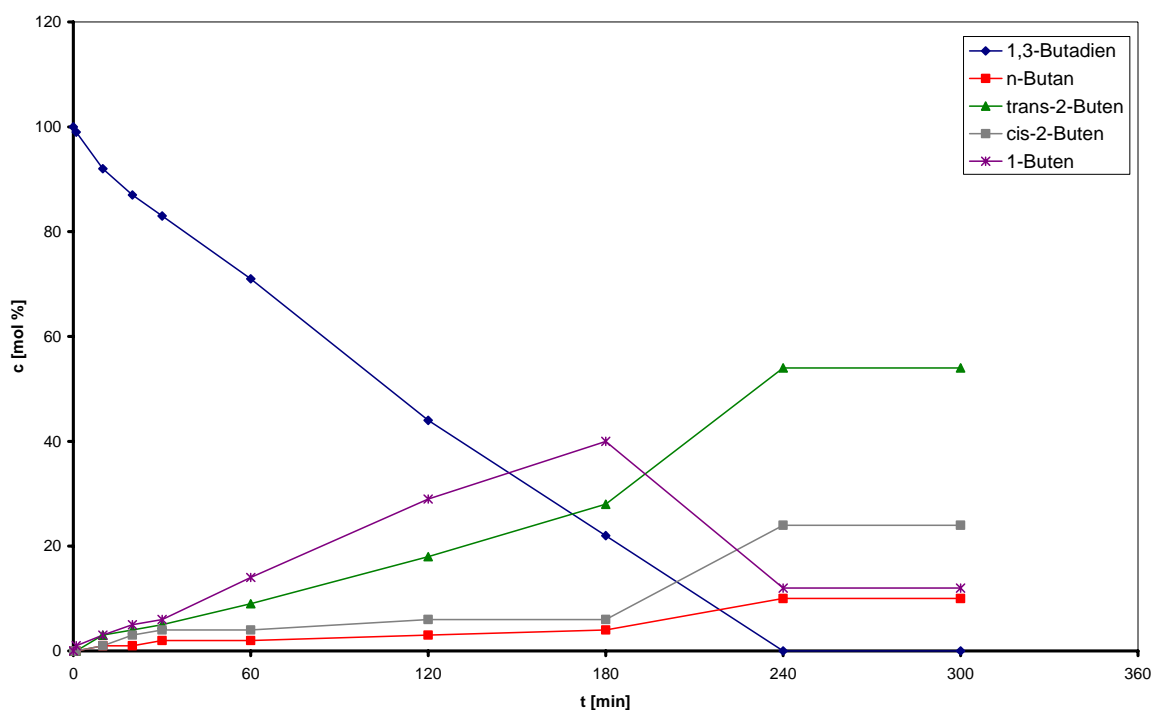


Abbildung 49: Reaktionsverlauf der Butadien-Hydrierung an Pd-Partikeln (15 nm); Butadien:Wasserstoff = 1:1; Gasgeschwindigkeit 160 mL/min.

Wie am Kurvenverlauf zu sehen ist werden, im Gegensatz zum ausschließlich parallelen Reaktionsverlauf bei Wasserstoff-Unterschuss, bei einem Butadien:Wasserstoff-Verhältnis von 1 die Produkte trans-/cis-2-Buten und n-Butan vermehrt in Folgereaktionen gebildet. Dies beginnt etwa zu dem Zeitpunkt, bei

dem die 1-Buten-Bildung ihr Maximum von etwa 40 Mol% erreicht. Bereits gebildetes 1-Buten wird ab einer Rest-Butadien-Konzentration von etwa 30 Mol% zu trans- beziehungsweise cis-2-Buten isomerisiert. Dies kann direkt aus noch an der Katalysatoroberfläche adsorbiertem 1-Buten und/oder durch readsorbiertes 1-Buten erfolgen. Mit voranschreitender Verringerung der Butadien-Konzentration erfolgt außerdem eine Weiterhydrierung der gebildeten Butene zu n-Butan, welches am Ende der Umsetzung gegenüber der vorangegangenen mit einem erhöhten Anteil von circa 10 Mol% vorliegt. Das Verhältnis trans-/cis-2-Buten stimmt dabei immer noch mit demjenigen überein, welches für die Bildung dieser Produkte an Palladium im Allgemeinen typisch ist (trans-/cis-2-Buten größer 1).

Da es bei dieser Umsetzung aufgrund des erhöhten Wasserstoff-Anteils zu einer quantitativen Umsetzung des 1,3-Butadiens kommt, ergab die Berechnung der Katalysatoraktivität einen erhöhten TOF-Wert von $3,6 \text{ min}^{-1}$ bezüglich der Umsetzung von 1,3-Butadien.

Wie an der vorausgegangenen Hydrierung zu sehen ist, erfolgt mit zunehmendem Wasserstoffangebot eine Weiterhydrierung der Alkene zum Alkan. Das heißt, je höher der Wasserstoff-Anteil im Eduktgemisch ist, umso größer wird der Anteil an n-Butan im Verhältnis zur Gesamtmenge der gebildeten Butene. Bei der nächsten Umsetzung wurde das Verhältnis Butadien:Wasserstoff kleiner als 1 gewählt, das heißt, dass Wasserstoff im Überschuss eingesetzt wurde. Abbildung 50 (Seite 85) zeigt den Konzentrationsverlauf der Umsetzung von Butadien mit Wasserstoff im Verhältnis 1:2, an einem 15 nm Palladium-Katalysator, bei einer Gasgeschwindigkeit von 160 mL/min.

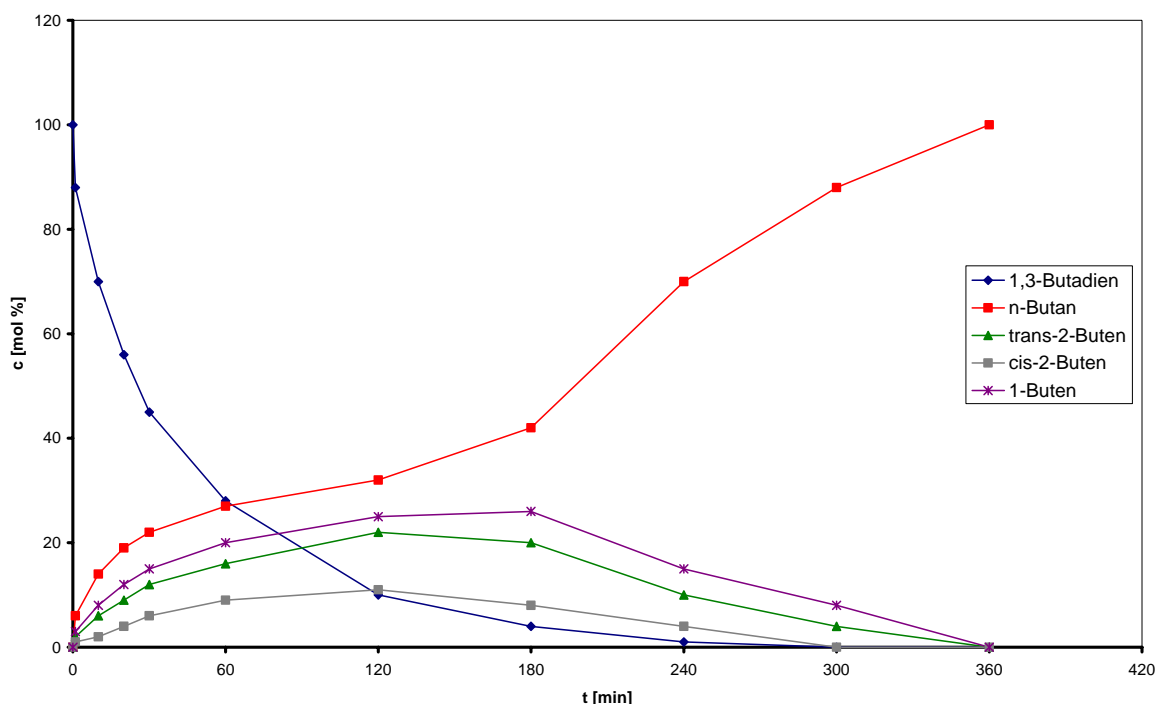


Abbildung 50: Reaktionsverlauf der Butadien-Hydrierung an Pd-Partikeln (15 nm);
Butadien:Wasserstoff = 1:2; Gasgeschwindigkeit 160 mL/min.

Von Beginn der Reaktion an bilden sich die Reaktionsprodukte in Parallelreaktionen. n-Butan ist dabei das von Anfang an bevorzugt gebildete Produkt und mit einem Anteil von 99 Mol% gleichzeitig das Hauptprodukt der gesamten Umsetzung. Da das Dien wesentlich stärker als die Butene an der Katalysatoroberfläche adsorbiert, kann davon ausgegangen werden, dass alle Reaktionsprodukte zunächst direkt aus 1,3-Butadien entstehen. Die 1,3-Butadien-Konzentration verringert sich im Verlauf der Reaktion kontinuierlich auf Null. Es ist zu jeder Zeit soviel Wasserstoff auf der Katalysatoroberfläche vorhanden, dass ein großer Anteil der gebildeten Butene gleich mit weiterem Wasserstoff zu n-Butan reagieren kann. Dass trotz des hohen Wasserstoffüberschusses anfangs dennoch mit relativ hohem Anteil Butene gebildet werden resultiert aus der Tatsache, dass aufgrund der Katalysatoranordnung im Reaktor kaum Gegendruck beim Durchströmen der Gase besteht. Daher haben die Reaktanden relativ kurze Kontaktzeiten mit der Katalysatoroberfläche. Da die Reaktion diffusionskontrolliert ist und die Butene wesentlich schwächer als das Dien am Katalysator adsorbiert sind, können diese vermehrt desorbieren bevor sie zu n-Butan

weiterhydriert werden. Ab einer Reaktionszeit von etwa 180 Minuten werden durch den stark gesunkenen Anteil an 1,3-Butadien die entstandenen Butene jedoch quantitativ zu n-Butan weiterhydriert, so dass n-Butan als einziges Produkt nach der gesamten Umsetzung vorliegt.

Die Berechnung des TOF-Wertes ergab mit $3,2 \text{ min}^{-1}$ bezüglich der Umsetzung von 1,3-Butadien eine ähnliche Katalysatoraktivität wie für die vorausgegangene Umsetzung. Das heißt, dass das Eduktverhältnis bei dem untersuchten System scheinbar keinen signifikanten Einfluss auf die Katalysatoraktivität, sondern lediglich auf die Produktverteilung und damit die Katalysator-Selektivität hat.

Variation der Gasgeschwindigkeit

Alle bisher untersuchten Katalysen wurden mit einer Gasgeschwindigkeit von 160 mL/min durchgeführt. Im Folgenden soll der Einfluss einer verringerten sowie erhöhten Gasgeschwindigkeit und damit Kontaktzeit zwischen Gas und Katalysatoroberfläche auf die Aktivität der dargestellten Katalysatoren untersucht werden.

In Abbildung 51 (Seite 87) ist der Konzentrationsverlauf der Butadien-Hydrierung an einem Palladium-Katalysator bei einer Gasgeschwindigkeit von 80 mL/min dargestellt. Das Verhältnis Butadien:Wasserstoff betrug wieder 1:2, um eine quantitative Umsetzung von 1,3-Butadien zu erreichen.

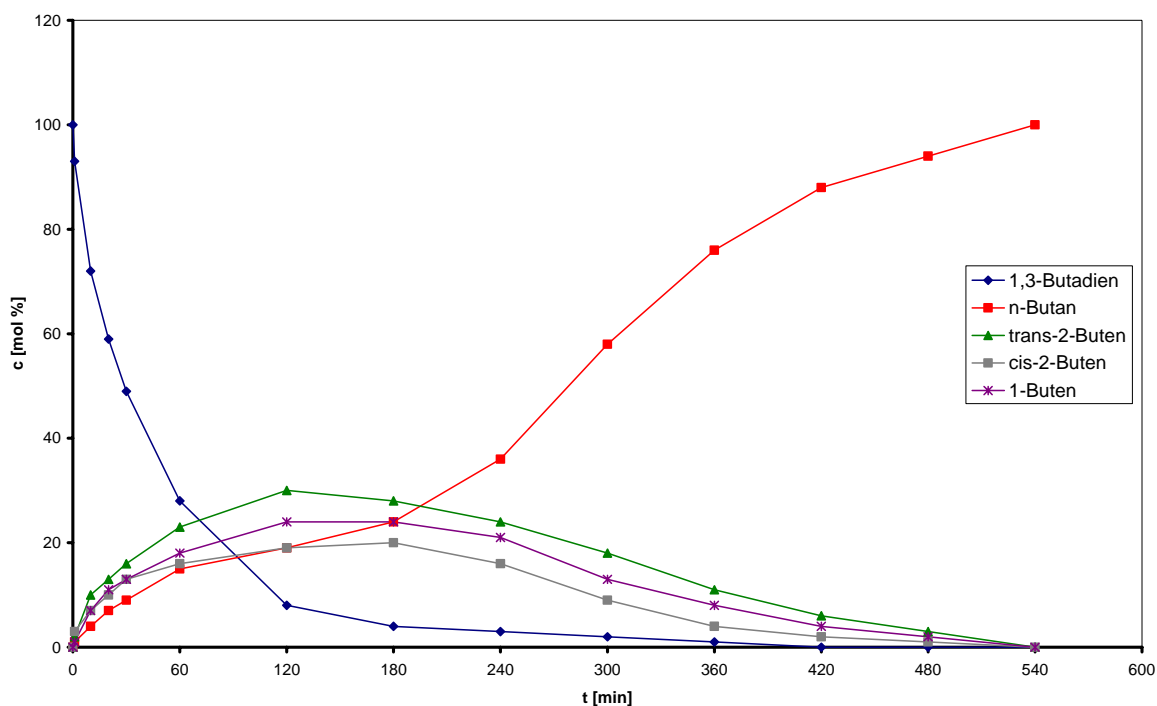


Abbildung 51: Reaktionsverlauf der Butadien-Hydrierung an Pd-Partikeln (15 nm);
Butadien:Wasserstoff = 1:2; Gasgeschwindigkeit 80 mL/min.

Im Unterschied zur Umsetzung mit einer Gasgeschwindigkeit von 160 mL/min resultiert aus einer verringerten Gasgeschwindigkeit eine erhöhte Selektivität bezüglich der Butene. Dies erkennt man am Kurvenverlauf der n-Butan-Bildung, der bis zu einer Zeit von etwa 120 Minuten unter denjenigen der anderen Produkte liegt. Im Unterschied zu allen vorigen Untersuchungen ist trans-2-Buten zunächst das Hauptprodukt. Bis zum Ende der Reaktion wird trans-2-Buten bevorzugt gegenüber 1-Buten und cis-2-Buten gebildet. Das trans-/cis-2-Buten-Verhältnis ist während der gesamten Reaktion dabei nach wie vor größer als 1. Die bevorzugte Bildung von trans-2-Buten gegenüber dem sonst bevorzugt gebildeten 1-Buten resultiert scheinbar aus einer vermehrten Ausbildung des π -allylisch adsorbierten, semihydrierten Butadien-Zwischenprodukts. Dies geschieht aufgrund der verringerten Gasgeschwindigkeit. Hierdurch wird weniger Wasserstoff an die Katalysatoroberfläche transportiert, wodurch den Butenen zunächst partiell der Reaktionspartner fehlt. Dadurch kann sich zum einen das π -allylisch adsorbierte Zwischenprodukt vermehrt ausbilden und zum anderen die Butene vermehrt desorbieren, bevor sie mit weiterem Wasserstoff zu

n-Butan weiterreagieren können. Mit Verringerung der 1,3-Butadien-Konzentration weit unter 10 Mol% nach etwa 180 Minuten setzt aber verstärkt eine Weiterhydrierung der gebildeten Butene zu n-Butan ein, welches am Ende der Reaktion wiederum als einziges Produkt verbleibt.

Insgesamt verläuft die Reaktion bei verringerter Gasgeschwindigkeit langsamer, was sich auch in einer verringerten Katalysatoraktivität von $2,2 \text{ min}^{-1}$ bezüglich der Umsetzung von 1,3-Butadien widerspiegelt. Die gesamte Umsetzung der Edukte ist hier erst nach 540 Minuten erreicht, während die Umsetzung bei einer Gasgeschwindigkeit von 160 mL/min bereits nach 360 Minuten abgeschlossen ist.

Bei der folgenden Umsetzung wurde die Auswirkung einer auf 320 mL/min erhöhten Gasgeschwindigkeit auf die Aktivität und Selektivität der Palladium-Katalysatoren untersucht. Abbildung 52 (Seite 89) zeigt den Konzentrationsverlauf der Butadien-Hydrierung an einem Katalysator mit 15 nm großen Palladium-Partikeln bei einer Gasgeschwindigkeit von 320 mL/min. Das Verhältnis Butadien:Wasserstoff beträgt 1:2.

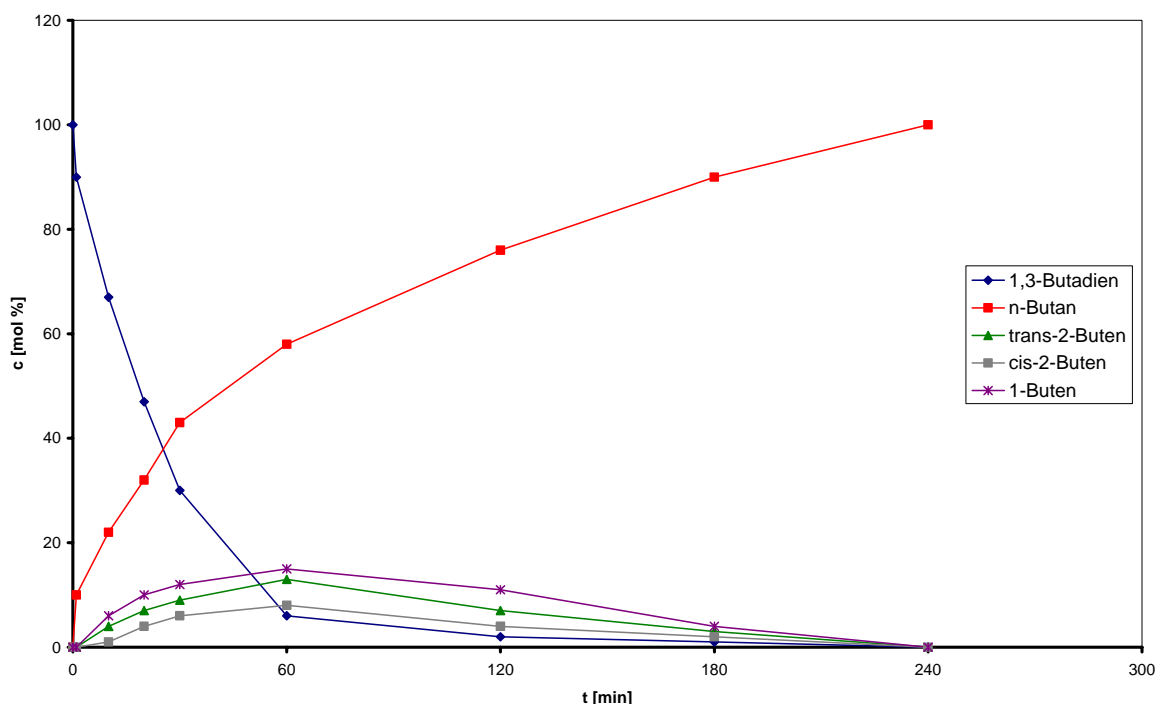


Abbildung 52: Reaktionsverlauf der Butadien-Hydrierung an Pd-Partikeln (15 nm);
Butadien:Wasserstoff = 1:2; Gasgeschwindigkeit 320 mL/min.

An den relativ flachen Kurvenverläufen erkennt man, dass die Selektivität bezüglich der Butene gegenüber der Umsetzung bei 80 mL/min stark abgenommen hat. 1-Buten wird wieder bevorzugt gegenüber trans- und cis-2-Buten gebildet. Hauptprodukt ist von Anfang an n-Butan, was aus einer erhöhten Wasserstoffkonzentration auf der Katalysatoroberfläche aufgrund der höheren Gasgeschwindigkeit resultiert. Hierdurch kann ein großer Teil der gebildeten Butene sofort zu n-Butan weiterreagieren noch bevor diese von der Katalysatoroberfläche desorbieren können.

Im Gegensatz zur stark verminderten Selektivität bezüglich der Butene, ergibt sich jedoch eine vergleichsweise stark erhöhte Katalysatoraktivität von $4,8 \text{ min}^{-1}$ bezüglich der Umsetzung von 1,3-Butadien. Die gesamte Umsetzung verläuft bei einer Gasgeschwindigkeit von 320 mL/min wesentlich schneller, so dass die Reaktion diesmal bereits nach 240 Minuten beendet ist. Damit verläuft sie 120 Minuten beziehungsweise 300 Minuten schneller als bei einer Gasgeschwindigkeit von 160 mL/min beziehungsweise 80 mL/min.

Vergleich mit den dargestellten Platin-Katalysatoren

Im Unterschied zu den bisher untersuchten Palladium-Katalysatoren, sollten sich bei Einsatz eines Platin-Katalysators, basierend auf 2 nm kleinen Platin-Partikeln auf Stahlfolie, eine andere Produktverteilung und Aktivität zeigen.

In Abbildung 53 ist der Konzentrationsverlauf der Butadien-Hydrierung an einem Platin-Katalysator mit einer Partikelgröße von 2 nm bei einer Gasgeschwindigkeit von 160 mL/min dargestellt. Das Verhältnis Butadien:Wasserstoff betrug 1:2, damit eine komplette Umsetzung von 1,3-Butadien erreicht werden konnte und eine Vergleichbarkeit mit dem entsprechenden Palladium-Katalysator gegeben ist.

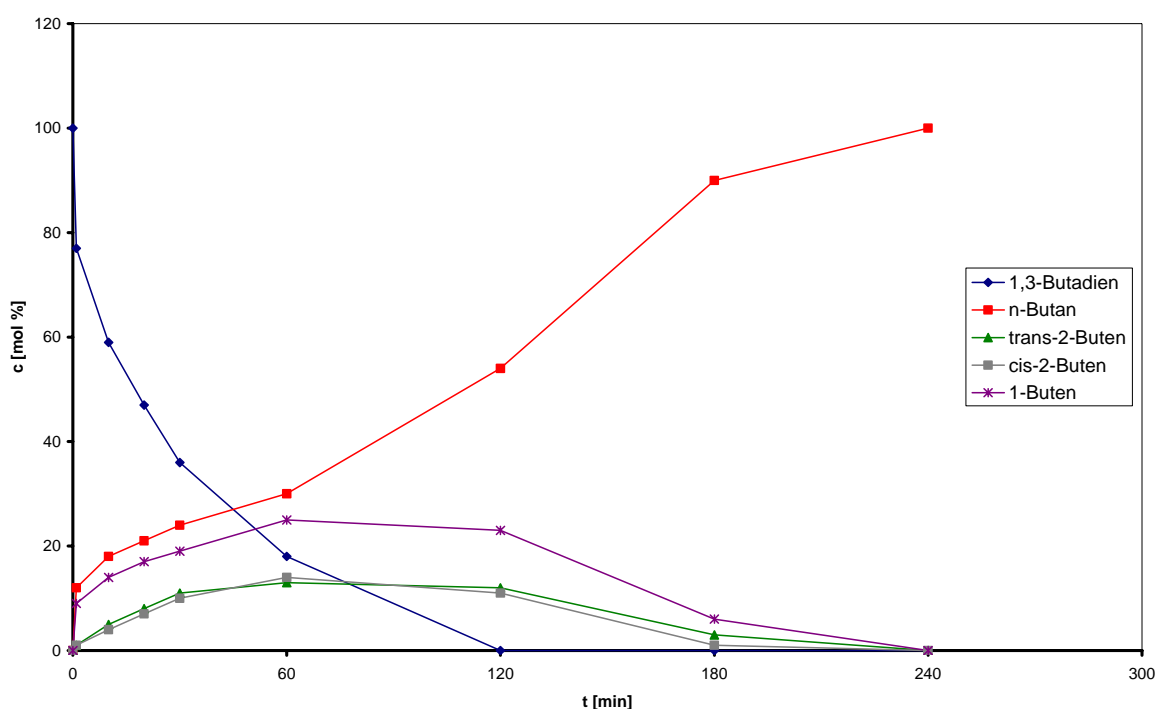


Abbildung 53: Reaktionsverlauf der Butadien-Hydrierung an Pt-Partikeln (2 nm);
Butadien:Wasserstoff = 1:2; Gasgeschwindigkeit 160 mL/min.

Hauptprodukt der Reaktion ist von Anfang an n-Butan, welches bis zu einer Reaktionszeit von etwa 60 Minuten in ähnlicher Menge wie 1-Buten gebildet wird. Die 2-Butene liegen in deutlich geringeren Mengen als n-Butan und 1-Buten etwa im Verhältnis 1:1 vor. Dies resultiert aus σ -/ π -olefinisch-adsorbierten Zwischen-

produkten, da bei Platin die π -allylisch adsorbierte Zwischenstufe energetisch sehr ungünstig ist und daher nicht durch das Metall stabilisiert wird. Ab einer Reaktionszeit von etwa 90 Minuten, bei der nur noch sehr geringe Mengen 1,3-Butadien im Gasstrom vorhanden sind, werden die gebildeten Butene komplett zu n-Butan weiterhydriert.

Bereits nach 120 min ist das eingesetzte 1,3-Butadien quantitativ umgesetzt, während die gesamte Umsetzung nach 240 Minuten beendet ist. Dies entspricht der Umsatzdauer bei den entsprechenden 15 nm Palladium-Katalysatoren bei einer erhöhten Gasgeschwindigkeit von 320 mL/min. Somit zeigt sich am 2 nm Platin-Katalysator eine gegenüber 15 nm Palladium-Katalysatoren erwartungsgemäß stark erhöhte Aktivität bezüglich der Hydrierung von 1,3-Butadien aufgrund der höheren Anzahl aktiver Zentren solch kleiner Partikel. Die gesteigerte Katalysatoraktivität spiegelt sich auch in einem erhöhten TOF-Wert von $7,3 \text{ min}^{-1}$ wieder. Im Gegensatz dazu beträgt die Aktivität des entsprechenden 15 nm Palladium-Katalysators bei 160 mL/min lediglich $3,2 \text{ min}^{-1}$. Der Palladium-Katalysator erreicht selbst mit einer Gasgeschwindigkeit von 320 mL/min nur eine Aktivität von $4,8 \text{ min}^{-1}$, bei einer zusätzlich verringerten Selektivität bezüglich der Butene.

Vergleich mit TPPTS-stabilisierten Partikeln

Um einen direkten Vergleich zwischen der Aktivität und Selektivität der dargestellten ligandfreien Nanopartikeln und derjenigen ligandstabilisierter Nanopartikel zu erhalten, wurde weiterhin eine Katalyse an einem Katalysator mit TPPTS-stabilisierten Nanopartikeln durchgeführt. Dieser Kontakt wurde auf analoge Weise wie die bisherigen dargestellt, er wurde jedoch keiner oxidativen Plasma-Pyrolyse-Behandlung unterzogen. Da die dargestellten Platin-Katalysatoren eine höhere Aktivität als die Palladium-Katalysatoren besitzen, wurden für diese Untersuchung Platin-Katalysatoren mit 2 nm kleinen Partikeln gewählt. Abbildung 54 (Seite 92) zeigt den Konzentrationsverlauf der Umsetzung an dem dargestellten, TPPTS-stabilisierten Platin-Katalysator.

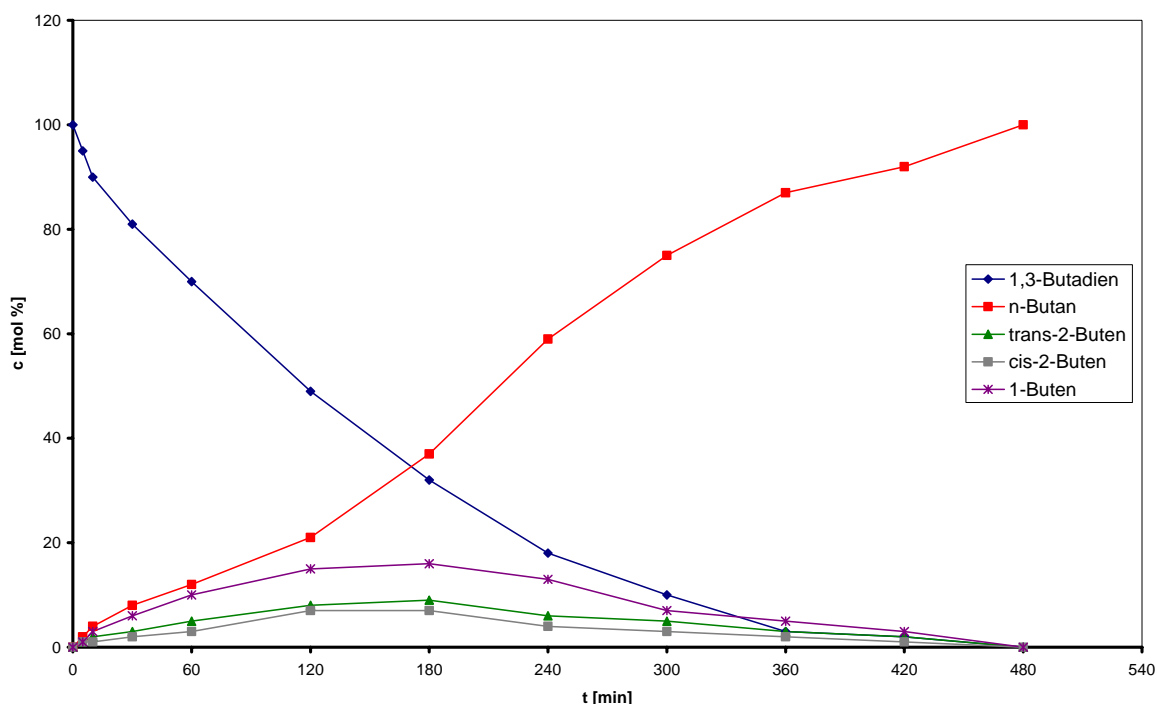


Abbildung 54: Reaktionsverlauf der Butadien-Hydrierung an TPPTS-stabilisierten Pt-Partikeln (2 nm); Butadien:Wasserstoff = 1:2; Gasgeschwindigkeit 160 mL/min.

Aufgrund der Ligandhülle, die die Metalloberfläche des Katalysators abschirmt, ist die Aktivität stark vermindert. An den relativ flachen Kurvenverläufen zu Anfang erkennt man, dass die Reaktion nur sehr langsam in Gang kommt. Sie verläuft auch insgesamt langsamer und dauert 480 Minuten gegenüber 240 Minuten an dem entsprechenden ligandfreien Kontakt. Die Berechnung der Katalysatoraktivität ergibt eine stark verringerte Aktivität von $1,8 \text{ min}^{-1}$ gegenüber $7,3 \text{ min}^{-1}$ des ligandfreien Platin-Katalysators. Dies kann zugleich als ein indirekter Beweis für eine erfolgreiche Ligandenentfernung mittels der durchgeführten Plasma-Pyrolyse-Behandlung bei den untersuchten ligandfreien Kontakten gelten.

Das Hauptprodukt ist von Beginn an n-Butan, welches sich ab etwa 120 Minuten Reaktionszeit verstärkt bildet. Zum einen direkt aus 1,3-Butadien, zum anderen durch Weiterhydrierung sich bereits gebildeter Butene aufgrund der abnehmenden Butadien-Konzentration. Die Selektivität der TPPTS-stabilisierten Platin-Partikel entspricht hierbei weitestgehend derjenigen unstabilisierter

Partikel. Scheinbar haben die Liganden in diesem Fall lediglich einen aktivitäts-hemmenden, jedoch keinen signifikanten Einfluss auf die Selektivität.

Untersuchung zur Katalysatoralterung

Auch der Einfluss einer möglichen Katalysatoralterung auf das Aktivitäts- und Selektivitäts-Verhalten wurde untersucht. Hierzu wurden ein Katalysator nach sechsmonatiger Lagerung unter Stickstoff und ein dreimal hintereinander in einer Katalyse eingesetzter Kontakt untersucht. Aufgrund ihrer höheren Aktivität wurden für diese Untersuchung Platin-Katalysatoren mit 2 nm kleinen Platin-Partikeln gewählt.

Gegenüber dem untersuchten, frisch dargestellten Kontakt (siehe Abbildung 53, Seite 90) zeigte sich bei der Umsetzung an dem sechs Monate unter Stickstoff gelagerten Katalysator weder in der Aktivität noch in der Selektivität eine signifikante Veränderung. Abbildung 55 zeigt das Ergebnis der Untersuchung des Platin-Katalysators nach dreifachem Einsatz.

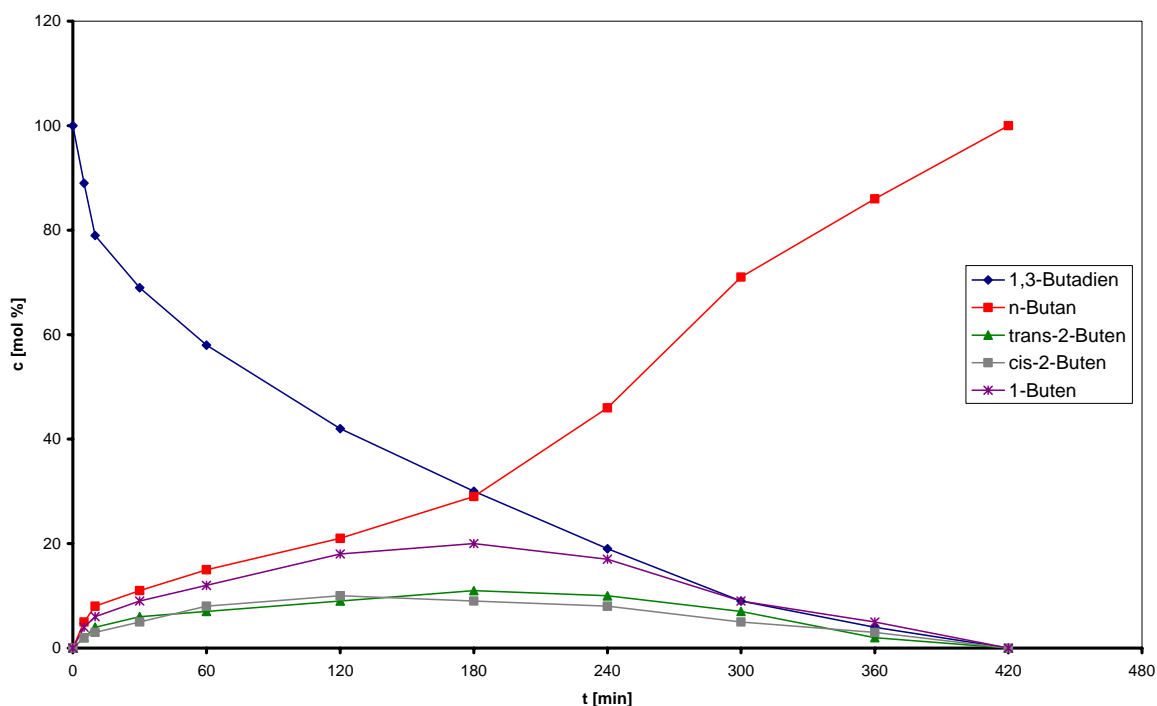


Abbildung 55: Reaktionsverlauf der Butadien-Hydrierung an Pt-Partikeln (2 nm) nach drei Katalysen; Butadien:Wasserstoff = 1:2; Gasgeschwindigkeit 160 mL/min.

Nach drei durchgeführten Katalysen an demselben Kontakt sind sowohl dessen Aktivität ($2,1 \text{ min}^{-1}$) als auch Selektivität stark reduziert. Von Beginn an werden die Produkte wesentlich langsamer gebildet als an einem frischen Kontakt (siehe Abbildung 53, Seite 90). Die gesamte Umsetzung dauert nun 420 Minuten gegenüber 240 Minuten unter Verwendung eines frisch dargestellten Kontaktes. Dabei ähnelt der Konzentrationsverlauf zunehmend demjenigen der Umsetzung an ligandstabilisierten Nanopartikeln, die aber dennoch eine leicht geringere Aktivität besitzen als der dreimal eingesetzte Kontakt. Die Selektivität entspricht immer noch der für Platin typischen Produktverteilung. Die Hauptprodukte sind zunächst wieder n-Butan und 1-Buten. Die Produkte trans- und cis-2-Buten werden daneben mit nicht mehr ganz so großem Abstand zu den Hauptprodukten, aber ebenfalls in verringertem Maße gegenüber einem frischen Kontakt, gebildet. Mit voranschreitender Abnahme der Butadien-Konzentration und damit Verarmung dieser Spezies auf der Katalysatoroberfläche, werden die gebildeten Butene zunehmend zu n-Butan weiterhydriert, welches am Ende der Reaktion als einziges Produkt vorliegt.

Bei einem Vergleich der gefundenen Katalysatoraktivitäten zeigt sich, dass diese generell unter denjenigen technischer sowie anderer untersuchter Systeme liegen. In Tabelle 2 (Seite 95) sind die erhaltenen, vergleichbaren Aktivitäten bezüglich des Butadien-Umsatzes sowie entsprechende Literaturwerte^[27,29,39] aufgeführt.

Tabelle 2: Ermittelte und der Literatur entnommene Katalysatoraktivitäten der Butadien-Hydrierung.

Katalysator	Aktivität [min^{-1}]
Pd (15 nm) _{But./H₂ = 1/2, Gasgeschw. 320 mL/min}	4,8
Pt (2 nm) _{But./H₂ = 1/2, Gasgeschw. 160 mL/min}	7,3
Pt (2 nm) _{TPPTS-stabilisiert}	1,8
Pd (7,5 - 20 nm)/Al ₂ O ₃ -Membran ^[29]	8,5
Pt (2 nm)/Al ₂ O ₃ -Membran ^[29]	116
Pt (2 nm) _{stabilisiert} /Al ₂ O ₃ -Membran ^[29]	59
Pd _{7/8} /Al ₂ O ₃ ^[27]	19,5
H0-12 (BASF AG) ^[27]	18,5
H0-13 (BASF AG) ^[27]	18
H0-22 (BASF AG) ^[27]	9
Pd _{Metall} /Al ₂ O ₃ ^[27]	14
Pd _{Metall} /CaCO ₃ ^[27]	9,5
Pd _{Metall} /SiO ₂ ^[39]	504

Hierbei gilt es jedoch zu beachten, dass sich die der Literatur entnommenen Systeme generell von den hier dargestellten Kontakten drastisch unterscheiden. Zumeist handelt es sich um mikrokristallines Bulk-Metall oder ligandstabilisierte beziehungsweise durch thermische Behandlung ligandbefreite Metall-Nanopartikel, die auf Trägermaterialien wie beispielsweise Aktivkohle, Calciumcarbonat oder Titan- beziehungsweise Aluminiumoxid heterogenisiert sind. Teilweise differieren auch die Partikelgrößen (und damit die Anzahl aktiver Zentren) erheblich. So handelt es sich beispielsweise bei den von EMDE^[27] untersuchten Pd_{7/8}-Clustern um etwa 3,5 nm kleine Partikel, während die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Palladium-Kolloide etwa 15 nm groß sind. Außerdem beziehen sich die von EMDE angegebenen Aktivitäten – auch der technischen Katalysatoren der BASF AG – nur auf die Umsätze nach 12 min der Reaktion. Insbesondere der von KRAUTH ET AL.^[39] gefundene Wert von 504 min^{-1} ist mit den anderen Werten nicht vergleichbar, da dieser bei einem Butadien:Wasserstoff-Verhältnis von 1:125 und mit alleinigem Bezug auf die

katalytisch aktiven Oberflächenatome ermittelt wurde. Er ist dennoch mit angegeben, um den starken Einfluss dieser Parameter auf die Aktivität eines Katalysators zu verdeutlichen.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass sich ligandfreie Palladium- und Platin-Nanopartikel auf Edelstahl als Träger prinzipiell zur Katalysierung der Selektivhydrierung von 1,3-Butadien eignen.

Das Selektivitätsverhalten dieser Kontakte bezüglich der gebildeten Produkte, in Abhängigkeit vom Eduktverhältnis, entspricht dem theoretisch erwarteten.

Eine Erhöhung der Gasgeschwindigkeit und damit der Kontaktzeit der Gase mit der Katalysatoroberfläche bewirkt eine Verringerung der Buten-Selektivität bei gleichzeitiger Aktivitätssteigerung. Bei einer Verringerung der Gasgeschwindigkeit ist die Buten-Selektivität hingegen erhöht, während sich die Aktivität verringert

Unter Stickstoff gelagerte Kontakte zeigen keine Veränderung der Aktivität beziehungsweise Selektivität gegenüber frischen Kontakten, was eine gelungene Immobilisierung der Nanopartikel auf der Trägeroberfläche bestätigt. Mehrmals eingesetzte Kontakte erfahren hingegen eine drastische Verringerung ihrer Aktivität, wobei ihr Selektivitätsverhalten keine signifikante Änderung zeigt.

Ligandstabilisierte Nanopartikel zeigen eine wesentlich geringere Aktivität als entsprechende ligandfreie, während die Ligandhülle scheinbar keinen signifikanten Einfluss auf die Selektivität solcher Partikel hat.

Dass die katalytische Aktivität der in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Katalysatoren generell unter derjenigen technischer sowie anderer bereits untersuchter Katalysatoren liegt, resultiert vermutlich zum einen aus der grundsätzlichen Unterschiedlichkeit der Reaktionsbedingungen und der Systeme selbst und zum anderen aus der Reaktorgestaltung. Die Katalysatorhalterung im Reaktor war aus technischen Gründen derart gestaltet, dass die zehn Edelstahlfolien parallel, in einem Abstand von etwa drei Millimetern, angeordnet waren. Diese Anordnung bietet offensichtlich nicht genug räumliche Nähe und verursacht einen zu geringen Gegendruck, so dass die Gase bei hohem Gasdurchsatz zu wenig Kontakt mit der Katalysatoroberfläche haben und so vermindert miteinander reagieren. Eine

andere Art der Reaktorgestaltung, insbesondere der Katalysatoranordnung, könnte hier vermutlich eine Umsatzsteigerung bewirken.

3.6.2 Katalytische Oxidation von Kohlenmonoxid

3.6.2.1 Grundlagen

Kohlenmonoxid entsteht bei der unvollständigen Oxidation von Kohlenstoff und dessen Verbindungen. Insbesondere bei der Verbrennung, aber auch bei technischen Umsetzungen von Kohlenwasserstoffen entstehen große Mengen Kohlenmonoxid. Hauptemissionsquellen sind daher insbesondere Industrie- und Automobilabgase. Kohlenmonoxid ist ein schweres Atemgift, das bereits in geringsten Konzentrationen bei Lebewesen zum Erstickungstod führt.^[111] Aus diesem Grund muss es aus Abgasen entfernt werden, wofür es prinzipiell vier Möglichkeiten gibt: Adsorption, Chemisorption sowie Reduktion und Oxidation. Bei der Adsorption beziehungsweise Chemisorption werden jedoch große Mengen an Sorptionsmittel benötigt, so dass die Reduktion mit Wasserstoff (siehe auch Kapitel 3.6.3, Seite 111) und die Oxidation mit Luft/Sauerstoff bessere Alternativen darstellen.

Die katalytischen Eigenschaften von Rhodium, Platin und Palladium bezüglich der Kohlenmonoxid-Oxidation sind bereits hinreichend untersucht und die Eignung dieser Metalle als Katalysatoren für diese Umsetzung nachgewiesen.^[112-116] Daher werden in der Kraftfahrzeugtechnik zur Kohlenmonoxid-Oxidation überwiegend Katalysatoren, die als katalytisch aktive Komponenten Platin, Palladium und Rhodium enthalten, eingesetzt („Dreiwegekatalysator“, siehe auch 3.6.4 „Katalytische Umsetzung eines synthetischen Abgasgemisches“, Seite 114). Industrielle Abgase werden dagegen meist an Kupfer-Mangan-Mischoxiden umgesetzt. Beide genannte Katalysator-Arten haben jedoch entscheidende Nachteile. Zum einen arbeiten sie erst ab einer bestimmten Temperatur effektiv, während sie in der Kaltstartphase kaum Kohlenmonoxid umsetzen. Zum anderen besitzen die Kupfer-Mangan-Mischoxid-Katalysatoren nur eine geringe Lebensdauer und verlieren schnell ihre Aktivität während der Umsetzung.^[42-49,117]

Aber auch die Umsetzung von Spurenanteilen von Kohlenmonoxid ist technisch sehr interessant. Auf der Suche nach alternativen Energiequellen für die Kraftfahrzeugindustrie wird unter anderem versucht, Methanol als Ausgangsverbindung für Wasserstoff als Treibstoff nutzbar zu machen.^[118] Das bei der Umsetzung von Methanol erhaltene wasserstoffreiche Gas enthält noch etwa 1 Vol.% Kohlenmonoxid, das entfernt werden muss, bevor es in einer Brennstoffzelle umgesetzt werden kann. Daher ist die Industrie bemüht, Katalysatoren zu finden, die bereits bei möglichst niedrigen Temperaturen auch Spuren von Kohlenmonoxid quantitativ durch Oxidation umsetzen können.

Im Gegensatz zu früheren Annahmen, einer im Vergleich zu Platin und Palladium wesentlich geringeren katalytischen Oxidations-Aktivität von Gold, ist dieses in den letzten Jahren insbesondere als Oxidationskatalysator bereits bei geringen Temperaturen bekannt geworden.^[119- 124] Daher könnten die genannten Probleme durch die Oxidation von Kohlenmonoxid bei niedrigen Temperaturen an Gold-Katalysatoren möglicherweise gelöst werden.

Als Erste konnten HARUTA ET AL. zeigen, dass Gold-Katalysatoren bereits bei Raumtemperatur und sogar darunter katalytische Aktivität aufweisen.^[125,126] Hierbei ist die Methode, nach der solche Katalysatoren hergestellt werden, entscheidend für ihre Aktivität. Insbesondere durch gemeinsame Fällung mit Metalloxiden (Au/MnO_x), die zu gleichmäßig verteilten kleinen Goldpartikeln auf dem Trägermaterial führt, erhält man hoch aktive CO-Oxidationskatalysatoren mit einer teilweise fünfmal höheren Aktivität bezüglich der Oxidation von Kohlenmonoxid als bei Platin/Metalloxid-Mischkatalysatoren (wie z.B. Pt/SnO_x). Gold-Katalysatoren, die nach der konventionellen Impregnationsmethode hergestellt werden, sind hingegen weniger aktiv als entsprechend hergestellte Platin-Katalysatoren.^[120]

Bei ihren Untersuchungen zur Darstellung von Goldkatalysatoren fanden HARUTA ET AL. die größte katalytische Aktivität für ein System, bei dem $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ als Träger fungiert. Die halbkugelförmigen, 3,6 nm kleinen Goldpartikel liegen dabei mit ihrer planaren Au(111)-Oberfläche auf dem $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Neben der erhöhten Anzahl an aktiven Zentren solch kleiner Partikel, stehen dadurch zusätzlich circa 40% der Goldatome in direktem engen Kontakt zur Eisenoxidoberfläche.

Durch die Wechselwirkung mit dem Eisenoxid besitzen die so gebundenen Goldteilchen offenbar einen anderen elektronischen Charakter als Bulk-Gold-Teilchen, der für die höhere katalytische Aktivität dieser Partikel verantwortlich ist. Bei Partikeln mit größeren, kugelförmigen Dimensionen können nur verhältnismäßig wenig Goldatome mit der Trägeroberfläche in direkten Kontakt treten. Somit kann das Trägermaterial hier keinen entscheidenden elektronischen Einfluss auf die Goldpartikel ausüben und die Aktivität solcher Katalysatoren ist, gegenüber denjenigen mit kleineren Gold-Partikeln, verringert.

Studien von VISCO ET AL.^[127] zeigen, dass nach der Herstellung der Goldkatalysatoren teilweise vorliegende Gold(I)-Ionen eine viel höhere Aktivität als Gold-Atome aufweisen. Diese Gold(I)-Ionen werden jedoch während der Kohlenmonoxid-Oxidation zu Gold-Atomen reduziert, was einen Aktivitätsverlust bedeutet. Dem entgegen fand WAGNER keinen direkten Zusammenhang zwischen der Oxidationsstufe des Goldes und der Katalysatoraktivität. Im Gegensatz dazu stellte er jedoch fest, dass zu Beginn der Oxidation noch aus dem Herstellungsprozess vorhandenes Eisenhydroxid zu einer erhöhten Katalysatoraktivität führt. Das Eisenhydroxid aktiviert dabei die Sauerstoffmoleküle. Durch die Umsetzung des Eisenhydroxids während der Katalyse geht diese hohe Aktivität jedoch wieder verloren.^[128]

Das Kohlendioxid bildet sich an der Katalysatoroberfläche nach einem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus aus einer an der Katalysatoroberfläche zweifach gebundenen Carbonatspezies. Diese entsteht durch die Reaktion von an der Goldoberfläche adsorbiertem Kohlenmonoxid mit auf dem Metalloxid (Träger) aktiviertem Sauerstoff. Der Kohlenmonoxid- und der Sauerstoffpartialdruck haben dabei keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Umsetzung, der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist allein die Abspaltung des Kohlendioxids von der Katalysatoroberfläche.^[119]

Das größte Problem solcher Gold/Metalloxid-Katalysatoren liegt in der Desaktivierung bereits während der Herstellung (durch Aggregation) sowie bei der Kohlenmonoxid-Umsetzung (durch Aggregation, Vergiftung sowie durch Reduktion der Goldionen).^[129]

Bulk-Gold selbst ist auch bei erhöhter Temperatur oxidationsresistent. Dennoch kann Gold mit Sauerstoff reagieren und zum Beispiel elektrochemisch^[130], mit Ozon^[131] oder mit atomarem Sauerstoff an einem heißen Filament^[132] oder in einem Sauerstoff-Plasma^[133-135] zu Goldoxid (Au_2O_3) reagieren.

BOYEN ET AL. untersuchten die Größenabhängigkeit des Oxidationsverhaltens von ligandfreien Gold-Partikeln mit Durchmessern von 1 nm bis 8 nm in einem Sauerstoff-Plasma.^[136] Hierbei fanden sie eine außergewöhnliche Resistenz gegen die Oxidation des Goldes bei ligandfreien Au_{55} -Clustern. Diese Cluster bilden unter den gewählten Bedingungen, im Gegensatz zu den untersuchten kleineren sowie größeren Gold-Nanopartikeln, kein Goldoxid. Mit Hilfe der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) fanden BOYEN ET AL. heraus, dass diese Oxidationsresistenz nicht aus elektronischen, sondern einzig aus den strukturellen Eigenschaften dieser Full-Shell-Cluster resultiert. Abbildung 56 zeigt ein Au-4f Photoelektronen-Spektrum der untersuchten Gold-Nanopartikel.^[136]

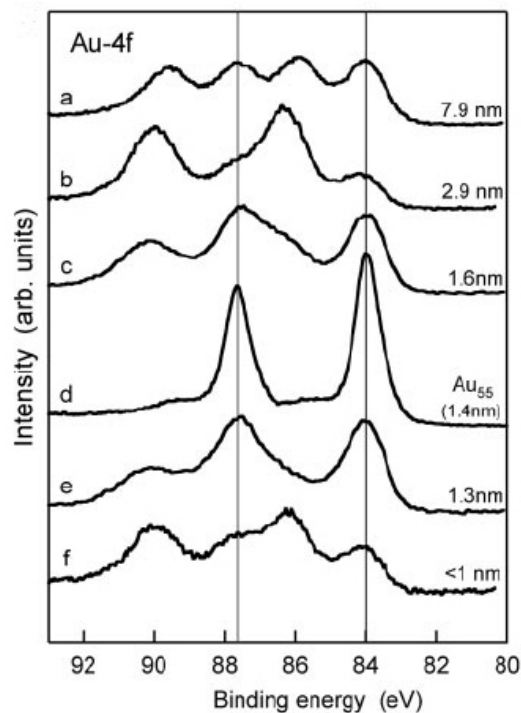


Abbildung 56: Au-4f Photoelektronen-Spektrum der untersuchten Gold-Nanopartikel nach Behandlung mit einem Sauerstoff-Plasma (vertikale Linien: Energie-Lagen von elementarem Gold).

Nach Behandlung der Gold-Nanopartikel mit atomarem Sauerstoff in einem Sauerstoff-Plasma (für 10 min bei 50 W und 0,005 mbar), zeigen alle untersuchten Partikel, mit Ausnahme der Au₅₅-Cluster, je ein Dublett für elementares Gold (durchgehende, vertikale Linien) sowie für Goldoxid. Allein die Au₅₅-Cluster zeigen keine Goldoxid-Signale im Spektrum, sondern ausschließlich ein Dublett, welches den Energie-Lagen von elementarem Gold entspricht und somit die außergewöhnliche Oxidationsresistenz dieser Art von Partikeln belegt.

Das beobachtete Oxidationsverhalten der Au₅₅-Cluster, einhergehend mit der zu erwartenden hohen katalytischen Aktivität solch kleiner Partikel, macht sie zu hochinteressanten Untersuchungsobjekten bezüglich ihrer Eignung als Oxidationskatalysatoren, zum Beispiel für die Oxidation von Kohlenmonoxid. Sie könnten somit aktive und gleichzeitig alterungsbeständige Oxidationskatalysatoren bereits bei niedrigen Temperaturen darstellen, die den anwesenden Sauerstoff aktivieren könnten, ohne jedoch durch diesen zu Goldoxid umgesetzt und dadurch deaktiviert zu werden.

In Anlehnung an die hohe Aktivität von elementarem Gold auf α -Fe₂O₃ sowie der hohen Oxidationsresistenz von Au₅₅ wurde daher in der vorliegenden Arbeit untersucht, ob auch mit ligandfreien Gold-Nanopartikeln belegte Stahlfolien in der Lage sind, Kohlenmonoxid bei niedrigen Temperaturen zu Kohlendioxid zu oxidieren. Hierzu wurden Katalysatoren, bestehend aus Gold-Nanopartikeln der Größen 1,4 nm (Au₅₅), 8 nm sowie 16 nm auf Stahlfolien, bezüglich einer oxidativen Wirkung auf Kohlenmonoxid untersucht.

3.6.2.2 Durchführung und Ergebnisse der CO-Oxidation

Da der Sauerstoffpartialdruck keinen Einfluss auf die Katalysatoraktivität hat und Sauerstoff in Form von Luft ubiquitär vorhanden ist, wurde die katalysierte Oxidation von Kohlenmonoxid mit synthetischer Luft an ligandfreien Gold-Katalysatoren mit 16 nm, 8 nm und 1,4 nm großen Gold-Partikeln durchgeführt. Hierdurch sollte auch der Einfluss der Partikelgröße auf die Katalysatoraktivität untersucht werden.

Die Konzentration des Kohlenmonoxids in der synthetischen Luft wurde auf 10% und die des Sauerstoffs auf 20% eingestellt, was zu einem Stickstoffanteil von 70% und einem Kohlenmonoxid:Sauerstoff-Verhältnis von 1:2 führt.

Die Reaktionen wurden zunächst bei Raumtemperatur, mit einer Gasgeschwindigkeit von 160 mL/min durchgeführt. Bei Raumtemperatur konnte, auch nach mehrstündiger Reaktionsführung, bei allen verwendeten Katalysatoren keinerlei katalytische Aktivität festgestellt werden. Gleichgroße, ligandstabilisierte Goldteilchen in Aluminiumoxidmembranen heterogenisiert zeigen jedoch ab einer Temperatur von etwa 170 °C katalytische Aktivität.^[29] Daher wurden die Versuche anschließend bei einer Gastemperatur von 60 °C und einer auf 320 mL/min gesteigerten Gasgeschwindigkeit wiederholt. Bei 60 °C zeigten nunmehr alle Kontakte katalytische Aktivität bezüglich der Oxidation von Kohlenmonoxid.

Variation der Partikelgröße

Bereits bei der vorangegangenen Butadien-Hydrierung (siehe Kapitel 3.6.1.2, Seite 81) konnte durch den Einsatz von 2 nm kleinen Platin-Partikeln gegenüber 15 nm Palladium-Partikeln, eine Aktivitätssteigerung erzielt werden. Daher wurde auch für die Kohlenmonoxid-Oxidation eine mögliche Abhängigkeit der Katalysatoraktivität von der Partikelgröße untersucht.

Zunächst wurden Katalysatoren basierend auf 16 nm großen Gold-Partikeln auf Edelstahlfolien untersucht. In Abbildung 57 (Seite 103) ist der Konzentrationsverlauf während der Katalyse an einem solchen Gold-Katalysator dargestellt.

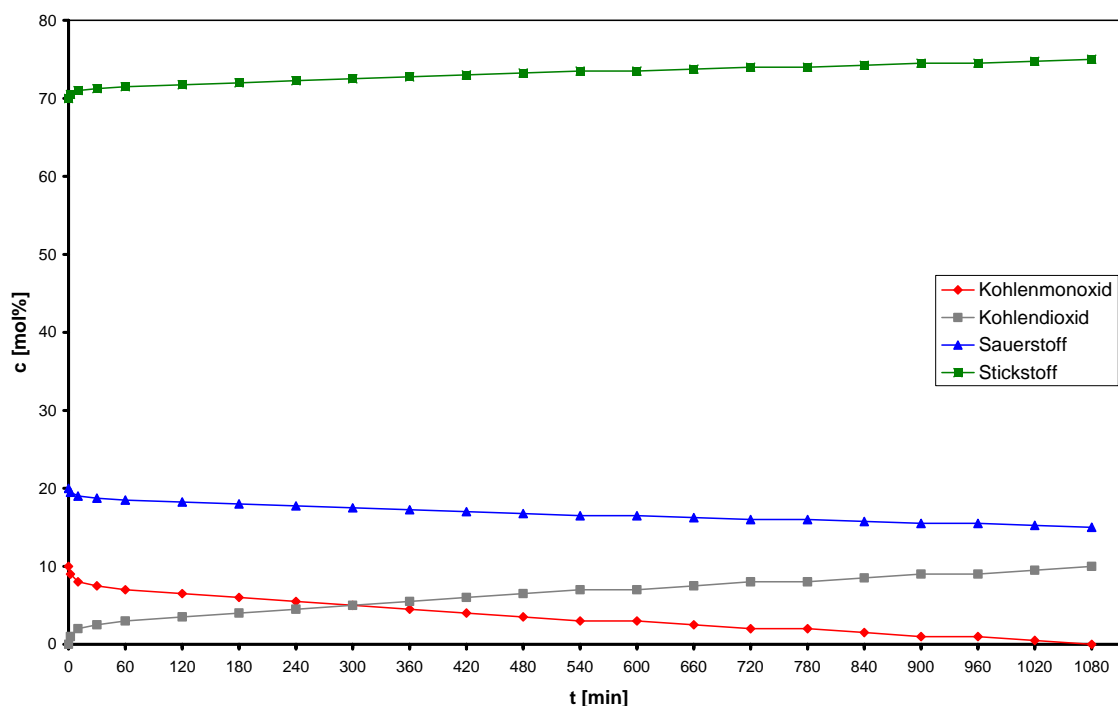


Abbildung 57: Reaktionsverlauf der CO-Oxidation an Au-Partikeln (16 nm);
CO:O₂ = 1:2; Gasgeschwindigkeit 320 mL/min.

Der Konzentrationsverlauf ist fast über den gesamten Reaktionsverlauf linear und die Reaktion sehr langsam. In dem Maße, in dem das Kohlenmonoxid und der Sauerstoff umgesetzt werden, wird Kohlendioxid gebildet und nimmt der Anteil an Stickstoff im Gemisch zu. Die gesamte Umsetzung ist erst nach 18 Stunden beendet.

Nur zu Beginn der Reaktion, bis zu etwa 30 Minuten, verläuft die Reaktion etwas schneller als im Zeitraum danach bis zur quantitativen Umsetzung des Kohlenmonoxids. Scheinbar werden zu Beginn der Reaktion die Reaktanden an der Katalysatoroberfläche sehr schnell adsorbiert und reagieren miteinander, was zunächst für einen relativ schnellen Umsatz verantwortlich ist. Mit zunehmender Blockierung der aktiven Zentren wird der Katalysator dann aber deaktiviert. Die Blockierung ist jedoch entweder nicht vollständig oder reversibel, so dass die Reaktion nicht vollständig zum Erliegen kommt und die Umsetzung, wenn auch sehr langsam, quantitativ erfolgt. Die berechnete Katalysatoraktivität ergibt einen TOF-Wert von $0,7 \text{ min}^{-1}$.

Im Folgenden wurde die Umsetzung an kleineren Gold-Nanopartikeln untersucht. Abbildung 58 zeigt den Konzentrationsverlauf der Umsetzung an einem entsprechenden Katalysator mit 8 nm großen Gold-Partikeln.

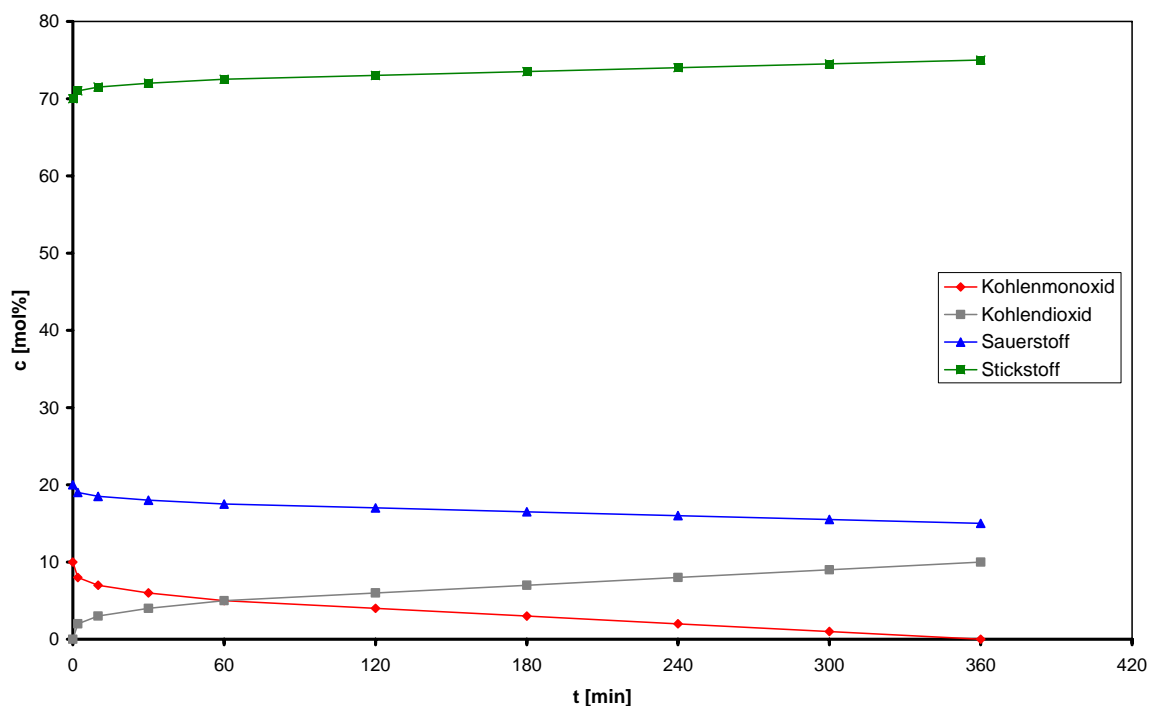


Abbildung 58: Reaktionsverlauf der CO-Oxidation an Au-Partikeln (8 nm);
CO:O₂ = 1:2; Gasgeschwindigkeit 320 mL/min.

Auch bei der Umsetzung an 8 nm großen Goldpartikeln sind die Konzentrationsverläufe nahezu linear. Die gesamte Reaktion ist aber bereits nach 360 Minuten beendet und somit um 720 Minuten schneller als die entsprechende Katalyse an 16 nm Goldpartikeln. Auch bei dieser Umsetzung verläuft die Reaktion innerhalb der ersten 30 Minuten schneller als in der übrigen Zeit bis zur gesamten Umsetzung des Kohlenmonoxids. Die Berechnung der Katalysatoraktivität ergibt einen gegenüber der Umsetzung an 16 nm Goldkolloiden leicht höheren TOF-Wert von 0,8 min⁻¹.

Zuletzt wurde der Einfluss der Partikelgröße auf die Aktivität bezüglich der Kohlenmonoxid-Oxidation an Goldpartikeln durch den Einsatz von 1,4 nm kleinen Goldclustern (Au₅₅-Clustern) auf Edelstahlfolien untersucht.

Abbildung 59 zeigt den Konzentrationsverlauf der Umsetzung an einem Katalysator mit 1,4 nm kleinen Gold-Partikeln.

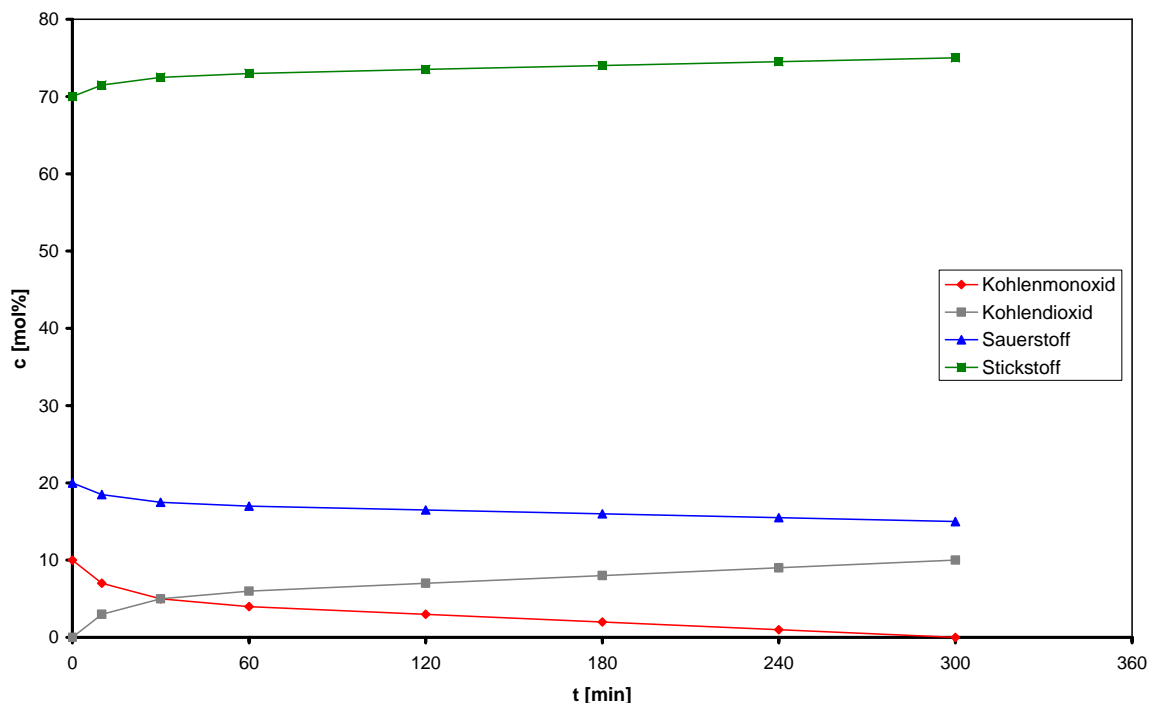


Abbildung 59: Reaktionsverlauf der CO-Oxidation an Au-Partikeln (1,4 nm);
CO:O₂ = 1:2; Gasgeschwindigkeit 320 mL/min.

Die gesamte Umsetzung erfolgt diesmal innerhalb von 300 Minuten und damit 60 Minuten beziehungsweise 780 Minuten schneller als an 8 nm beziehungsweise 16 nm Gold-Partikeln. Aufgrund ihrer geringen Größe und damit hohen Anzahl an aktiven Zentren im Vergleich zu katalytisch relativ inaktiven Flächenatomen (siehe 2.2.1 „Wirkungsweise von Katalysatoren“, Seite 11) weisen diese Cluster eine im Vergleich zu 8 nm und 16 nm Gold-Partikeln stark gesteigerte katalytische Aktivität auf. Die Berechnung der Katalysatoraktivität ergibt hier einen TOF-Wert von 2,3 min⁻¹. Dieser ist somit etwa dreimal größer als diejenigen der Umsetzungen an 8 nm beziehungsweise 16 nm Goldkolloiden.

Die Konzentrationsverläufe sind wie bei den vorigen Umsetzungen nahezu linear und lassen auch hier nur für die ersten Minuten ab Reaktionsbeginn eine schneller verlaufende Umsetzung erkennen.

Vergleich mit TPP-stabilisierten Partikeln

Um den Einfluss der Ligandhülle ligandstabilisierter Nanopartikel auf die Aktivität zu erhalten, wurde, wie bei der Selektivhydrierung von 1,3-Butadien mit Wasserstoff, auch bei der katalytischen Kohlenmonoxid-Oxidation eine Katalyse an einem Katalysator mit ligandstabilisierten Nanopartikeln durchgeführt. Da die dargestellten 1,4 nm Gold-Katalysatoren die höchste Aktivität der untersuchten Gold-Katalysatoren besitzen, wurden diese für die Untersuchungen gewählt. Abbildung 60 zeigt den Konzentrationsverlauf der Umsetzung an dem dargestellten Katalysator mit TPP-stabilisierten 1,4 nm Gold-Partikeln.

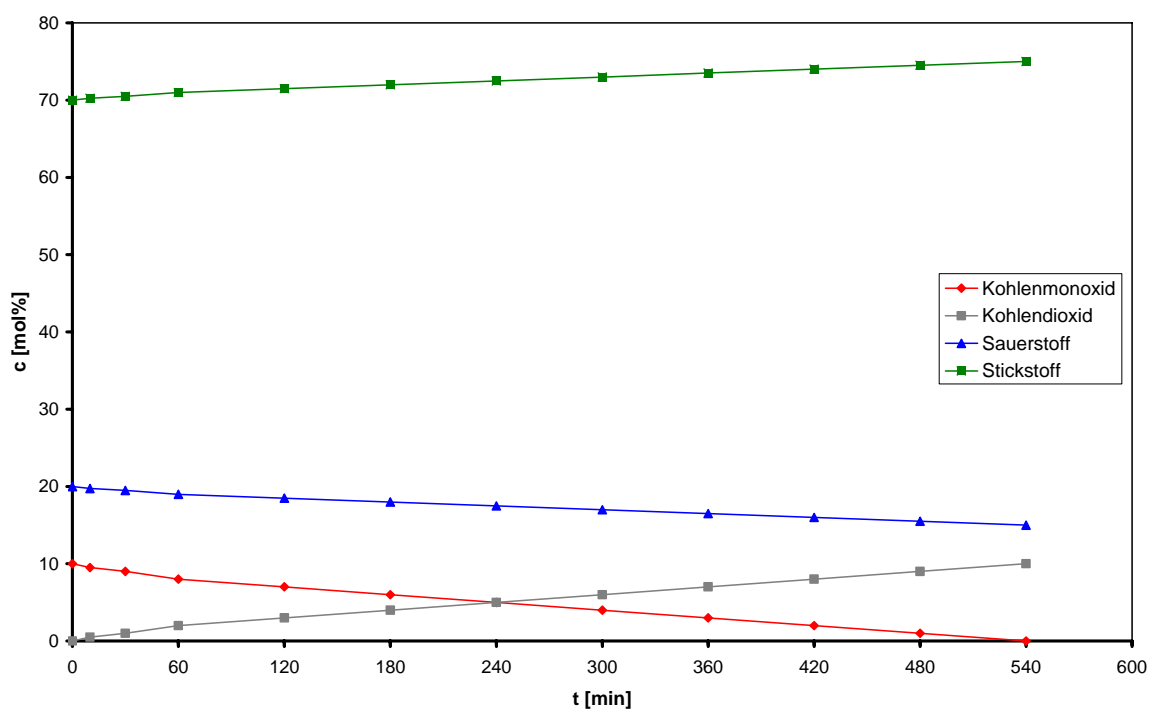


Abbildung 60: Reaktionsverlauf der CO-Oxidation an TPP-stabilisierten Au-Partikeln (1,4 nm); CO:O₂ = 1:2; Gasgeschwindigkeit 320 mL/min.

Die Reaktion verläuft wesentlich langsamer als an den entsprechenden ligandfreien Partikeln. Insbesondere ist die Reaktion innerhalb der ersten 60 Minuten stark verlangsamt. Dies zeigt sich auch in einer stark verminderten Katalysatoraktivität mit einem TOF-Wert von 1,2 min⁻¹. Insgesamt dauert die Reaktion 540 Minuten, im Gegensatz zu 300 Minuten an dem entsprechenden ligandfreien Kontakt. Der Konzentrationsverlauf ist nunmehr während der

gesamten Umsetzung nahezu linear. Scheinbar schirmt die Ligandhülle des Au₅₅-Clusters die Metalloberfläche sehr gut gegen die Gasmoleküle ab, verhindert aber nicht gänzlich ein Durchdringen der Reaktanden, so dass die Umsetzung dennoch stattfinden kann. Weiterhin kann man an dem linearen Konzentrationsverlauf erkennen, dass die Cluster während der Reaktion auch nicht ihre Liganden verlieren. Wäre das der Fall, so würde sich die Aktivität des Katalysators während der Umsetzung zunächst erhöhen, was sich in einem veränderten, nicht mehr linearen Konzentrationsverlauf zeigen würde.

Untersuchung zur Katalysatoralterung

Der Einfluss einer möglichen Katalysatoralterung auf das Aktivitätsverhalten wurde wieder an einem unbenutzten Katalysator nach sechsmonatiger Lagerung unter Stickstoff und an einem dreimal hintereinander in einer Katalyse eingesetzten Kontakt untersucht. Für diese Untersuchungen wurden wieder Gold-Katalysatoren mit 1,4 nm kleinen Gold-Partikeln gewählt.

Bei der Umsetzung an dem sechs Monate unter Stickstoff gelagerten Katalysator zeigte sich auch an dem Gold-Katalysator keine signifikante Änderung der Aktivität gegenüber dem untersuchten, frisch dargestellten Kontakt (siehe Abbildung 59, Seite 105). Das Ergebnis der dritten Umsetzung des dreimal hintereinander eingesetzten Gold-Katalysators zeigt Abbildung 61 (Seite 108).

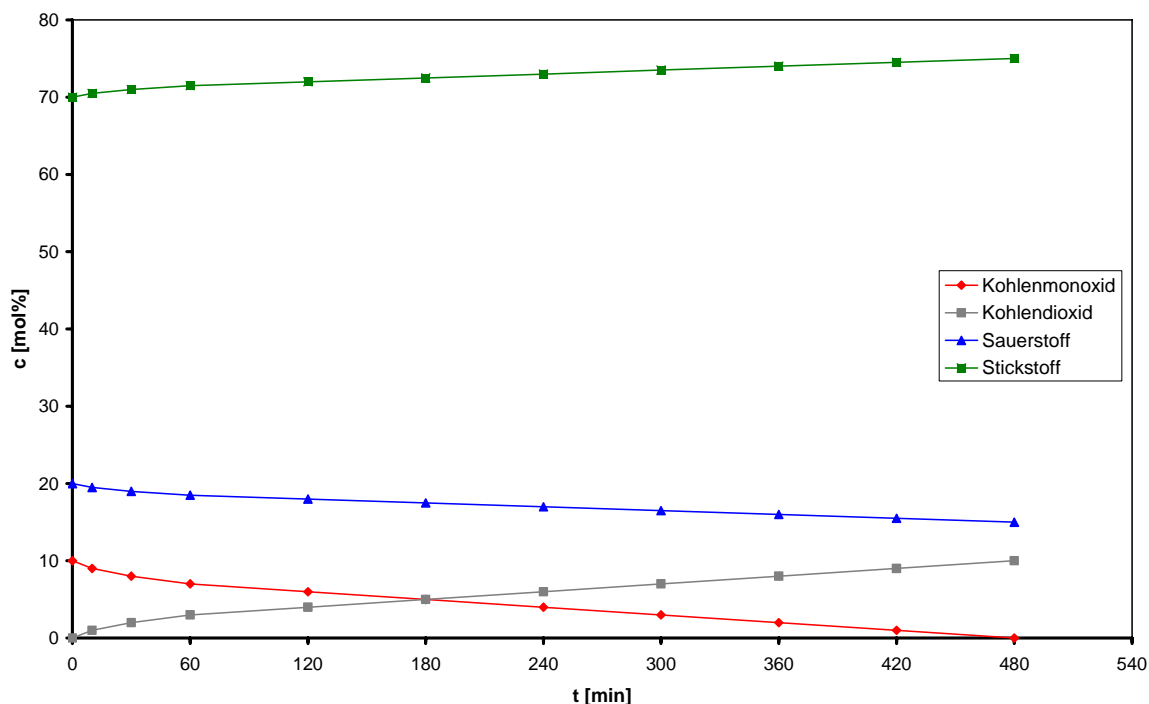


Abbildung 61: Reaktionsverlauf der CO-Oxidation an Au-Partikeln (1,4 nm) nach drei Katalysen; CO:O₂ = 1:2; Gasgeschwindigkeit 320 mL/min.

Nach drei durchgeführten Katalysen an demselben Kontakt ist dessen Aktivität von 2,3 min⁻¹ auf 1,4 min⁻¹ reduziert. Damit ist dieser Katalysator noch minimal aktiver als der entsprechende ligandstabilisierte Kontakt mit einer Aktivität von 1,2 min⁻¹. Die gesamte Umsetzung dauert nun 480 Minuten gegenüber 300 Minuten an einem frischen Kontakt und gleicht auch in ihrem Verlauf derjenigen des frischen Kontaktes (siehe Abbildung 59, Seite 105). Innerhalb der ersten 60 Minuten findet zunächst ein leicht höherer Umsatz im Vergleich zum restlichen Verlauf der Reaktion statt. Dieser nimmt dann im weiteren Verlauf bis zur vollständigen Umsetzung der Reaktanden immer weiter ab.

Vergleicht man die ermittelten mit den von KORMANN^[29] an gleichgroßen Goldpartikeln gefundenen Aktivitäten, so stellt man fest, dass diese ähnliche Werte aufweisen (siehe Tabelle 3, Seite 109). Die von KORMANN eingesetzten, ligandstabilisierten Gold-Partikel wurden in Aluminiumoxidmembranen heterogenisiert und unter ähnlichen Versuchsbedingungen, jedoch bei wesentlich höheren Temperaturen (170 °C), untersucht. EMDE hingegen erreicht mit auf

Al_2O_3 -Pulver heterogenisierten Pd7/8-Clustern bereits nach etwa 55 Minuten eine vollständige Umsetzung des Kohlenmonoxids, allerdings bei 132 °C.^[27]

Tabelle 3: Ermittelte und der Literatur entnommene Katalysatoraktivitäten der Kohlenmonoxid-Oxidation.

Katalysator	Aktivität [min^{-1}]	
	diese Arbeit	Lit. [29]
Gold (16 nm)	0,7	0,78
Gold (8 nm)	0,8	0,96
Au_{55} (1,4 nm)	2,3	3,21
Au_{55} (1,4 nm) _{3-fach eingesetzt}	1,4	1,50

Neben der erhöhten Anzahl an aktiven Zentren trägt insbesondere bei den 1,4 nm kleinen Gold-Partikeln scheinbar auch die Heterogenisierung auf Edelstahl zu einer Aktivitätssteigerung bei. Dies kann zum einen aus elektronischen Wechselwirkungen zwischen den Goldteilchen und dem Edelstahl und zum anderen aus einer Aktivierung des Sauerstoffs an der Edelstahloberfläche resultieren. Dieses Verhalten ähnelt dem literaturbekannten Verhalten von Gold auf $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.^[119,125,126]

Außerdem wirkt sich die Heterogenisierung auf Edelstahlfolien positiv auf das Alterungsverhalten aus. Der dreifach eingesetzte Kontakt mit ligandfreien Au_{55} -Clustern auf Edelstahl altert bei den in dieser Arbeit herrschenden Versuchsbedingungen nicht in dem Maße wie die von KORMANN eingesetzten, mit TPPTS stabilisierten Au_{55} -Cluster. Diese unterliegen bei der gewählten Reaktionstemperatur von 170 °C einer thermischen Zersetzung und Aggregation.

Im Vergleich mit den von HARUTA ET AL. und KNELL ET AL. untersuchten $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -, $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - und Au/ZrO_2 -Katalysatoren^[119,124-126], die teilweise schon unterhalb von 0 °C, teilweise aber auch erst in einem um 110 – 240 °C höheren Temperaturbereich eine hohe Aktivität besitzen, zeigen die dargestellten Gold-Katalysatoren jedoch eine wesentlich geringere Aktivität. Ein Grund dafür könnte sein, dass der Edelstahl den Sauerstoff nicht in dem Maße aktiviert wie es die üblicherweise eingesetzten Metalloxide tun.

Dafür sind die in der vorliegenden Arbeit dargestellten Gold-Kontakte jedoch über einen wesentlich längeren Zeitraum aktiv. Während die Au/ α -Fe₂O₃-, Au/Al₂O₃- und Au/ZrO₂-Katalysatoren teilweise schon nach nur dreistündiger Reaktion eine nur noch halb so große Aktivität wie zu Beginn der Katalyse zeigen, besitzen die 1,4 nm Gold-Katalysatoren hingegen auch nach über fünfzehnstündiger Katalyse immer noch eine vergleichsweise hohe Aktivität bezüglich ihrer ursprünglichen.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Kohlenmonoxid-Oxidation mit Luft von den dargestellten Katalysatoren, basierend auf ligandfreien Gold-Nanopartikeln auf Edelstahl als Träger, beschleunigt wird. Die Umsetzungen verlaufen aufgrund der vergleichsweise niedrigen Aktivität zwar recht langsam aber dennoch quantitativ.

Unter Stickstoff gelagerte Gold-Kontakte zeigen keine Veränderung der Aktivität gegenüber frischen Kontakten, während mehrmals eingesetzte Kontakte eine deutliche Verringerung ihrer Aktivität erfahren, aber immer noch zu einer quantitativen Umsetzung der Edukte führen.

Ligandstabilisierte Gold-Nanopartikel zeigen eine wesentlich geringere Aktivität als entsprechende ligandfreie. Die Ligandhülle bietet aber, wie bei der Butadien-Hydrierung auch, keine vollständige Abschirmung der Katalysatoroberfläche und kann daher die Umsetzung nur verlangsamen, nicht aber vollständig unterbinden.

Dass die katalytische Aktivität der untersuchten Katalysatoren auch im Falle dieser Umsetzung generell unter derjenigen anderer bereits untersuchter Katalysatoren liegt, resultiert auch hier – neben den bereits oben angeführten Gründen – vermutlich aus der Reaktorgestaltung. Vor allem die Tatsache, dass aufgrund des Reaktormaterials nur eine relativ niedrige Reaktionstemperatur bis maximal 60 °C realisierbar ist, ist offensichtlich der Hauptgrund für die vergleichsweise geringe Aktivität. Dass die Reaktion aber auch schon bei solch vergleichsweise niedrigen Temperaturen abläuft, verleiht den hier gefundenen Katalysatoraktivitäten einen umso höheren Wert, insbesondere wenn man berücksichtigt, dass die Umsetzung selbst an gealterten Kontakten unter diesen Bedingungen quantitativ erfolgt. Eine

andere Art der Reaktorgestaltung, beispielsweise durch ein elektrisches Beheizen der Trägerfolien und/oder der Verwendung eines temperaturbeständigen Reaktormaterials, könnte wesentlich höhere Reaktionstemperaturen zulassen. Dadurch wäre vermutlich eine signifikante Umsatzsteigerung erreichbar. Allerdings sind dann auch verstärkte Katalysatoralterungs-Prozesse durch thermische Zersetzung und Aggregation der Goldteilchen zu berücksichtigen.

3.6.3 Katalytische Reduktion von Kohlenmonoxid

3.6.3.1 Grundlagen

Die gewöhnlich nur unter hohem Druck und bei einer Temperatur von 200 – 350 °C ablaufende Umsetzung von Kohlenmonoxid mit Wasserstoff im Verhältnis 1:3 zu Kohlenwasserstoffen ist auch unter den Namen „*Synthesegas-Reaktion*“ oder „*Fischer-Tropsch-Synthese/Verfahren*“ bekannt. Mit dieser Reaktion von Kohlenmonoxid und Wasserstoff sind beispielsweise an Eisen-, Kupfer- oder Kobalt-Katalysatoren Paraffine, Olefine und Alkohole zugänglich.^[52,80]

Aufgrund der Vielfalt der möglichen Produkte ist diese Reaktion industriell von großem Interesse. Dabei ist das Verfahren nach wie vor insbesondere auch für die großtechnische Produktion von Benzin und Ölen von Bedeutung. Südafrika beispielsweise deckt einen Großteil seines Treibstoffbedarfs allein durch die Fischer-Tropsch-Reaktion. Aber auch in Deutschland arbeiten Unternehmen wie Choren und CUTEK an Verfahren, um Diesel aus Biomasse mittels der Fischer-Tropsch-Synthese zu produzieren.^[80]

Die Herstellung von Synthesegas ist prinzipiell aus festen, flüssigen und gasförmigen Edukten, wie beispielsweise Kohle, Rohöldestillaten und Erdgas, durch die Umsetzung mit Sauerstoff und/oder Wasserdampf möglich. Sie ist jedoch mit relativ hohen Kosten verbunden, da nach allen Herstellungsverfahren mehr oder weniger aufwändige und komplexe Reinigungs- und Aufbereitungsverfahren (Abtrennung von Ruß, Wasser, Kohlendioxid und Schwefelverbindungen sowie Trocknung und Einstellung des gewünschten Kohlenmonoxid/Wasserstoff-Verhältnisses) notwendig sind. Daher sucht man gezielt nach Katalysatoren und Reaktionsbedingungen, die möglichst effektiv und selektiv den Zugang zu den

technisch hochwertigen Produkten ermöglichen. Insbesondere die sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffe, deren einfachster Vertreter das Methanol ist, sind hierbei gefragte Produkte.

Katalysatoren auf der Basis von Eisen, Fe/Rh-Legierungen und Kupfer liefern bei der großtechnischen Synthesegas-Reaktion Alkohole und Kohlenwasserstoffe verschiedenster Kettenlänge.^[137] Auch Palladium ist ein geeigneter Katalysator für die Umsetzung von Kohlenmonoxid mit Wasserstoff.^[138] An Palladium wird hierbei, gegenüber den anderen Katalysatoren, fast ausschließlich Methanol und Methan gebildet. Andere Produkte werden dabei in der Regel nicht beobachtet. Damit eignen sich Palladium-Katalysatoren auch für Untersuchungen der Katalysator-Selektivität bezüglich dieser Reaktion. Hierbei ist insbesondere von Interesse, welche Eigenschaften der Katalysatoren und welche Reaktionsbedingungen eine möglichst selektive Bildung des Methanols bewirken.^[137]

Für die Bildung von Methanol muss der Katalysator zum einen in der Lage sein, Kohlenmonoxid ohne Dissoziation des Moleküls zu adsorbieren und zum anderen Wasserstoff dagegen dissoziativ adsorbieren können. Hierbei sind solche Katalysatoren besonders gut geeignet, die wie zum Beispiel Palladium und Platin fähig sind, an ihrer Oberfläche Metall-Hydride auszubilden.^[139] Je nach Reaktionsbedingungen und Trägermaterial sind die Aktivitäten und Selektivitäten der Synthesegas-Reaktion an verschiedenen Palladium-Katalysatoren jedoch sehr unterschiedlich.

In umfangreichen Untersuchungen von Palladium-Katalysatoren auf verschiedensten Trägermaterialien beobachteten MOON ET AL. ausschließlich die Bildung von Methan und schlugen einen Reaktionsverlauf nach Langmuir-Hinshelwood, bei dem die Reaktion zwischen zwei adsorbierten Edukt-Spezies abläuft, vor.^[140]

Eine entscheidende Rolle bei der Reduktion von Kohlenmonoxid an Palladium-Katalysatoren bezüglich der Selektivität für Methan beziehungsweise Methanol spielt anscheinend insbesondere auch das Trägermaterial. RYNDIN ET AL. unterscheiden hierbei zum Beispiel zwischen basischen Trägern wie MgO oder ZnO und sauren Trägern wie Al₂O₃, TiO₂, etc. Die Bildung von Dimethylether, einem

Folgeprodukt des Methanols, wurde ausschließlich an sauren Trägermaterialien beobachtet.^[141]

Da bislang noch keinerlei Erfahrungen bezüglich der Umsetzung von Kohlenmonoxid mit Wasserstoff an dieser neuen Art von Katalysator wie sie in dieser Arbeit dargestellt und eingesetzt wurden vorliegen, soll die Umsetzung hier an ligandfreien Palladium-Nanopartikeln auf Stahlfolien durchgeführt werden. Katalysen, die bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 60 °C und bei Atmosphärendruck durchgeführt wurden, liefern hilfreiche Erfahrungen für eine spätere Katalysator-Optimierung.

3.6.3.2 Durchführung und Ergebnisse der CO-Reduktion

Die Edukte Wasserstoff und Kohlenmonoxid werden im Verhältnis 3:1 eingesetzt. Die Reaktion wird zunächst bei Raumtemperatur, anschließend bei Gas-Temperaturen von 30 °C, 40 °C, 50 °C und 60 °C durchgeführt. Die Analyse der Gaszusammensetzung erfolgt gaschromatographisch, wobei für Wasserstoff, Methan, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid ein entsprechendes Kalibriergas als externer Standard verwendet wird. Methanol wird über einen gesonderten Standard ausgewertet. Die Bildung von Dimethylether wird als vernachlässigbar angesehen, da diese bislang nur als Folgeprodukt von Methanol unter Verwendung saurer Trägerkatalysatoren beobachtet wurde.

Der dargestellte Palladium-Katalysator zeigt auch nach mehrstündiger Reaktionsführung weder bei Raumtemperatur noch bei allen übrigen eingestellten Temperaturen katalytische Aktivität bezüglich der Kohlenmonoxid-Reduktion mit Wasserstoff. Auch eine Variation der Gasgeschwindigkeit und damit der Kontaktzeit der Gase mit der Katalysatoroberfläche erbrachte keine Aktivität.

Zu keiner Zeit der Reaktionsführung kann die Bildung von Methan oder Methanol festgestellt werden. Vermutlich werden für diese Reaktion wesentlich höhere Temperaturen und Drücke als die hier einstellbaren benötigt, so dass offensichtlich unter den hier aufgeführten Bedingungen keine Umsetzung von Kohlenmonoxid mit Wasserstoff möglich ist.

Der Umstand, dass im Allgemeinen alle zuvor in den Grundlagen genannten Untersuchungen der katalytischen Reduktion von Kohlenmonoxid erst bei

Temperaturen oberhalb von 175 °C erfolgen, wirft allerdings die Frage auf, ob bei niedrigeren Temperaturen und Atmosphärendruck überhaupt eine Umsetzung von Kohlenmonoxid mit Wasserstoff zu erwarten ist. Wie bereits erwähnt, ist eine Reaktionsführung in dem in dieser Arbeit verwendeten Reaktor aus PMMA nur von Raumtemperatur bis maximal etwa 60 °C und bei Atmosphärendruck möglich. Durch eine spätere elektrische Kontaktierung der Stahlfolien sollte jedoch eine elektrische Beheizung des Katalysators selbst möglich sein. Hierdurch wird prinzipiell auch eine Reaktionsführung bei wesentlich höheren Temperaturen möglich. Dies war im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht möglich, stellt aber für spätere Anwendungen einen viel versprechenden Ausblick dar.

3.6.4 Katalytische Umsetzung eines synthetischen Abgasgemisches

3.6.4.1 Grundlagen

Die schnelle Entwicklung der Industrie und des Straßenverkehrs mit der damit verbundenen Zunahme der Abgase und der darin enthaltenen Schadstoffe führte bereits in den frühen siebziger Jahren des letzten Jahrhunderts zur Forderung nach Grenzwerten insbesondere für Kraftfahrzeugabgase. Die Europäische Gemeinschaft verabschiedete daher bereits damals Gesetze zur Reduzierung der Hauptschadstoffkomponenten in den Abgasen von Diesel- und Ottomotoren, die heute als die so genannten EURO-Normen gültig sind und regelmäßig verschärft werden. Auch die US-Regierung erließ bereits in den frühen siebziger Jahren des letzten Jahrhunderts Gesetze, die eine weitgehende Reduzierung der Emission um circa 90% vorschrieben, ungeachtet der damals technischen Möglichkeiten.^[40-42,80]

Diese Vorgaben trieben die technische Entwicklung von Katalysatoren, insbesondere auf dem Gebiet der Kraftfahrzeugindustrie, durch eine intensive Forschung und Entwicklung voran, was schließlich zu hoch wirksamen Katalysatoren führte, die heute den Schadstoffausstoß von Kraftfahrzeugen unter idealen Bedingungen um bis zu 99,9% reduzieren.

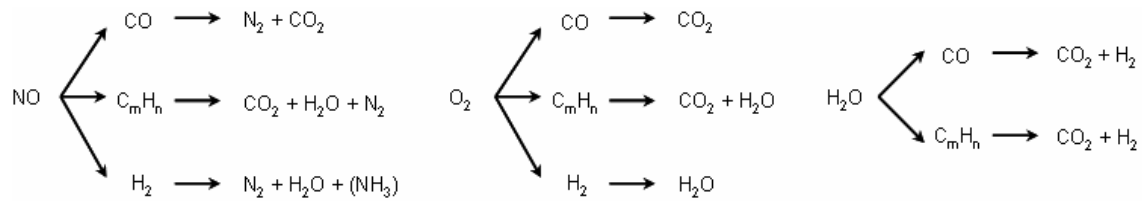
Die Hauptbestandteile des Kraftfahrzeugabgases sind circa 71% Stickstoff, 18% Kohlendioxid und 9,3% Wasserdampf. Die toxischen Nebenbestandteile (sog. *limitierende Abgasemissionen*) Kohlenmonoxid (ca. 0,85 %), Kohlenwasserstoffe

(ca. 0,05 %) und Stickoxide (ca. 0,095 %) entstehen als Folge unvollständiger Verbrennung mit der Luft.^[42,45-47] Darüber hinaus enthält das Abgas noch Aldehyde, Ketone, Schwefeldioxid, Ammoniak, Cyanide, Phenole, Schwefelwasserstoff und aromatische Kohlenwasserstoffe (sog. *nicht limitierende Stoffe*), die jedoch so gering vorhanden sind, dass sie die Grenz- und Richtwerte nicht überschreiten und daher bei der Schadstoffreduzierung keine Berücksichtigung finden.^[44]

Die Hauptschadstoffkomponenten Kohlenmonoxid, Stickoxide und Kohlenwasserstoffe werden im Dreiwegekatalysator (siehe auch 2.2.2.3 „Monolithische Katalysatoren“, Seite 16) in Stickstoff, Kohlendioxid und Wasser überführt.^[48] Das Kohlenmonoxid und die Kohlenwasserstoffe werden dabei an den auf dem Washcoat aufgetragenen Platin- und Palladiumpartikeln oxidiert, während die Stickoxide an den Rhodiumpartikeln zu Stickstoff reduziert werden. Durch Ceroxid wird die Aluminiumoxidschicht thermisch stabilisiert und die Sauerstoffkapazität gesteigert, was für die Oxidationsreaktionen von Vorteil ist. Das zugesetzte Lanthanoxid hingegen legiert mit dem unter Reaktionsbedingungen vorhandenen Palladiumoxid und bildet so die eigentliche aktive Spezies für die Oxidationsreaktionen.^[43,49]

Für die Stickoxid-Reduktion ist Rhodium aufgrund einer höheren Metall-Sauerstoff-Bindungsstärke ein besser geeigneter Katalysator als Platin oder Palladium. Unter Betriebsbedingungen (600 – 800 °C) liegt Rhodium partiell in oxidiertem Zustand vor und zeigt eine hohe Affinität zu Sauerstoff. Daher erfolgt am Rhodium leicht eine Stickoxid-Adsorption unter Dissoziation und anschließender Stickstoffabspaltung.^[43,142-144]

Palladium und Platin sind hingegen für die Oxidationsreaktionen geeignetere Katalysatoren. Palladium senkt außerdem die Anspringtemperatur für alle Schadstoffumsetzungen und erhöht die thermische Stabilität der Katalysatoren.^[29] In Schema 2 (Seite 116) werden die im Dreiwegekatalysator möglichen Reaktionen dargestellt.



Schema 2: Mögliche Reaktionen im Dreiwegekatalysator.

Die Anspringtemperatur, die so genannte *light-off-Temperatur*, für diese Reaktionen liegt oberhalb von 250 °C. Bei dieser Temperatur werden jedoch erst 50% der Schadstoffe umgewandelt. Im Temperaturbereich von 400 - 800 °C herrschen optimale Betriebsbedingungen für hohe Umsatzraten und eine hohe Lebensdauer des Katalysators. Oberhalb von 800 °C tritt durch Sinterung der Edelmetalle und der Aluminiumoxidschicht die *thermische Katalysatoralterung* ein.^[46]

Man unterscheidet in Abhängigkeit der Zusammensetzung ihrer katalytisch aktiven Komponenten grundsätzlich vier verschiedene Kraftfahrzeug-Katalysatortypen:

- Platin-Palladium-Rhodium-Katalysatoren
- Platin-Rhodium-Katalysatoren
- Palladium-Rhodium-Katalysatoren
- Palladium-only-Katalysatoren

Der prozentuale Anteil der jeweiligen Edelmetalle ist unter anderem vom Fahrzeugtyp, der Motorgröße und von den jeweils gültigen gesetzlichen Abgasgrenzwerten abhängig. Palladium-Rhodium-Katalysatoren finden neuerdings vermehrt Einsatz, da sie gegenüber Platin-Rhodium-Katalysatoren bei vergleichbar hohen Umsatzraten bedeutend preiswerter sind.^[145]

Die schlechte Konvertierung der Schadstoffe während der Kaltstartphase ist einer der größten Nachteile der ansonsten hoch effektiv arbeitenden Katalysatoren. Aufgrund ihrer guten Wärmeleitfähigkeit werden häufig den keramischen Monolithen vorgeschaltete und/oder motornah eingebaute Metallträgerkatalysatoren als „Startkatalysatoren“ verwendet.^[146] Diese Metallträger-Katalysatoren werden, aufgrund ihrer höheren Stabilität und ihres besseren Stoff- und Wärme-

austausches, immer weiter entwickelt. Aber auch diese Art der Verbesserung stößt mittlerweile an ihre Grenzen.

Geringere Abgasemissionen während der Kaltstartphase durch eine weitere Herabsetzung der light-off-Temperatur können somit nur noch auf anderem Wege erzielt werden. Auf Metallträgern aufgebrachte Edelmetall-Nanopartikel stellen hierbei aussichtsreiche, alternative Systeme dar.

Wie schon im Kapitel zur katalytischen Kohlenmonoxid-Reduktion (siehe Kapitel 3.6.3, Seite 111), liegen jedoch auch hier die üblichen Betriebstemperaturen wesentlich höher als die im verwendeten Reaktor realisierbaren 60 °C. Ligandfreie Edelmetall-Nanopartikel auf Stahlfolien zeigen jedoch teilweise auch schon bei 60 °C eine gewisse katalytische Aktivität, weswegen diese Art von Katalysatoren die Anspringtemperatur der Abgaskatalyse herabsetzen und idealerweise die spannungs- und stoßanfälligen monolithischen Katalysatoren über kurz oder lang ersetzen könnte.

Daher wurden an dieser Stelle Katalysatoren auf Basis von mit ligandfreien (15 nm) Palladium-, (2 nm) Platin- und (2 nm) Rhodium-Partikeln belegten Stahlfolien bezüglich ihrer Wirksamkeit für die Umsetzung eines dem Kraftfahrzeug-Abgas ähnlichen synthetischen Modellabgases untersucht. Da Gold-Nanopartikel allein eingesetzt bereits katalytische Aktivität bezüglich der Oxidation von Kohlenmonoxid gezeigt haben (siehe Kapitel 3.6.2, Seite 97), sollten diese hier kein Bestandteil der darzustellenden Kontakte sein.

3.6.4.2 Durchführung und Ergebnisse der Abgas-Katalyse

Da die Konzentrationen einiger Schadstoffkomponenten im realen Automobil-Abgas unter einem Prozent liegen, solch niedrige Konzentrationen jedoch mit dem zur Verfügung stehenden Gaschromatographen nicht erfasst werden können, wurde ein synthetisches Abgas-Gemisch eingesetzt, welches höhere Schadstoffkonzentrationen aufwies. Als Komponenten wurden Methan, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Stickstoffmonoxid, Sauerstoff und Stickstoff eingesetzt.

Stickstoffmonoxid wurde anstelle von Stickstoffdioxid eingesetzt, da Stickstoffdioxid mit keiner der zur Verfügung stehenden GC-Säulen aus dem Gasgemisch zu trennen war. Die Reduktion des Stickstoffmonoxids und die Oxidation

des Kohlenwasserstoffs und des Kohlenmonoxids wurden getrennt untersucht, da das Stickstoffmonoxid mit dem Sauerstoff des Gemisches zu Stickstoffdioxid reagieren würde. Dazu wurde das Gasgemisch, bestehend aus Methan, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Stickstoff, zum einen mit Stickstoffmonoxid und zum anderen mit Sauerstoff in der Gasbürette gemischt. In Tabelle 4 ist die Zusammensetzung des verwendeten Gasgemisches angegeben.

Tabelle 4: Zusammensetzung des verwendeten Modellabgases.

Bestandteil	Anteil in Vol.% (Reduktion)	Anteil in Vol.% (Oxidation)
Methan	5	5
Kohlenmonoxid	7	7
Kohlendioxid	13	13
Stickstoff	65	65
Stickstoffmonoxid	10	0
Sauerstoff	0	10

Die Gasgemische wurden zunächst bei Raumtemperatur an den hergestellten Katalysatoren bezüglich der reduktiven beziehungsweise oxidativen Schadstoffumwandlung untersucht. Hierzu wurden die Gase in der Gasbürette miteinander vermischt und anschließend in die Katalyseapparatur eingeleitet. Die Gasgeschwindigkeit, mit der die Gase durch den Reaktor gepumpt wurden, betrug 160 mL/min. Die Schadstoffkonzentrationen wurden diskontinuierlich gaschromatographisch bestimmt. Es konnte jedoch auch nach mehrstündiger Reaktionsführung weder bei der reduktiven noch bei der oxidativen Umsetzung eine katalytische Wirksamkeit festgestellt werden.

Die Katalysen wurden daher anschließend bei 30 °C, 40 °C, 50 °C sowie bei der maximal einzustellenden Gastemperatur von 60 °C unter Beibehaltung der übrigen Bedingungen durchgeführt. Auch hierbei konnte bei keiner der eingestellten Temperaturen eine Umsetzung der Schadstoffe festgestellt werden. Wie auch bei der katalytischen Kohlenmonoxid-Reduktion (siehe Kapitel 3.6.3.2, Seite 113),

war auch durch eine Variation der Gasgeschwindigkeit und damit der Kontaktzeit der Gase mit der Katalysatoroberfläche kein Umsatz zu erzielen.

Wahrscheinlich sind die Schadstoffkonzentrationen im Modellabgas bereits so hoch, dass bei den untersuchten Reaktionsbedingungen die gesamte Katalysatoroberfläche irreversibel durch diese bedeckt wird und somit keine Reaktion mehr stattfinden kann. Kommerzielle Autokatalysatoren hingegen arbeiten bei Temperaturen von 400 – 800 °C, und durch die dynamische Gestaltung des λ -Bereiches (siehe Kapitel 2.2.2.3, Seite 16) wird eine irreversible Adsorption unterdrückt. Weiterhin wirkt sich das Fehlen eines Washcoats, welcher eine circa 7000-fache Vergrößerung der Oberfläche bewirkt und aktivitätsfördernde Zusatzstoffe enthält, negativ auf die Aktivität der dargestellten Katalysatoren aus.

3.6.5 Katalytische Reduktion von Stickstoffmonoxid mit Ammoniak

3.6.5.1 Grundlagen

Stickoxide bilden sich unter anderem als Folge von Nebenreaktionen bei allen Verbrennungsvorgängen mit Luft. Daher treten sie vor allem in Industrie- und Kraftfahrzeug-Abgasen (insbesondere in Diesel-Abgasen) auf.

Für Mensch und Tier sowie für die Umwelt stellen Stickoxide eine Gefahr dar. Daher wurden in den letzten Jahren verschiedene Gesetzte zur Regulierung der Stickoxid-Emissionen von Fahrzeugen und Industrieanlagen verabschiedet.^[147,148] Das Parlament der Europäischen Union hat beispielsweise 2002 für die Jahre 2005 und 2008 verschärfte Abgasnormen (EURO 4 und EURO 5) für Dieselmotoren schwerer Nutzfahrzeuge verabschiedet, die teilweise heute auch schon für PKW gelten.^[149]

Studien zur Minderung von Stickoxid-Emissionen befassen sich fast ausschließlich mit der Reduzierung von Stickstoffmonoxid, da dieses etwa 95% aller ausgestoßenen Stickoxide ausmacht.

Die Zersetzung von Stickstoffmonoxid zu atomarem Stickstoff und Sauerstoff ist thermodynamisch gehemmt^[148], so dass für die Umsetzung Katalysatoren notwendig sind. Hierbei werden die Stickstoffmonoxid-Moleküle auf der Katalysator-Oberfläche adsorbiert und dissoziieren dann zu Stickstoff- und Sauerstoff-

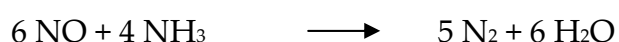
atomen. Anschließend rekombinieren je zwei Stickstoff- und Sauerstoffatome zu Stickstoff (N_2) und Sauerstoff (O_2). Es wurden schon viele verschiedene Typen von Katalysatoren für diese Umsetzung untersucht; alle kann man in drei Gruppen zusammenfassen: Edelmetalle, Metalloxide und Zeolithe.^[150] Alle untersuchten Katalysatoren werden jedoch über einen weiten Temperaturbereich durch Sauerstoffatome vergiftet und dadurch in ihrer Aktivität stark eingeschränkt.

Alternativ kann das Stickstoffmonoxid in einer so genannten *Selektiven Katalytischen Reduktion* (engl.: *selective catalytic reduction, SCR*) mit Hilfe von Ammoniak zu Wasser und gasförmigem Stickstoff umgesetzt werden.^[148,151,152]

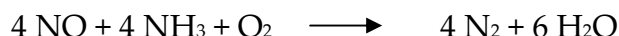
Durch Zugabe von Sauerstoff zum Gasgemisch aus Stickstoffmonoxid und Ammoniak wird die Umsetzung am Kontakt stark beschleunigt.^[147] Die katalytische Wirkung des Sauerstoffs beruht einerseits darauf, dass der Sauerstoff vorhandenes Stickstoffmonoxid zu Stickstoffdioxid oxidiert, welches selbst direkt mit Ammoniak zu Stickstoff und Wasser reagiert und Stickstoffmonoxid partiell zunächst zu Stickstoffdioxid oxidiert.

Andererseits postulieren BODANESE und SANTOS, dass der Sauerstoff die Katalysatoroberfläche regeneriert, indem er nach der Umsetzung auf der Oberfläche adsorbierten atomaren Wasserstoff zu Wasser umsetzt.^[153] BODANESE und SANTOS untersuchten außerdem anhand von Monte Carlo Simulationen, ob die Umsetzung nach dem Eley-Rideal- oder dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus ablaufen. Dabei stellte sich heraus, dass sich für den Eley-Rideal-Mechanismus, bei dem ein adsorbiertes Ammoniak-Molekül mit einem Stickoxidmolekül direkt aus der Gasphase reagiert, ein aktives System ergibt. Nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus hingegen berechnet sich jedes Mal eine komplett vergiftete Katalysatoroberfläche.^[153]

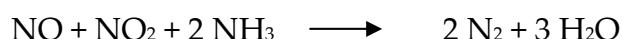
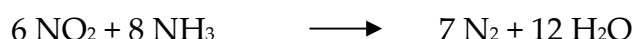
Die Umsetzung von Stickstoffmonoxid mit Ammoniak erfolgt nach folgender Reaktionsgleichung:



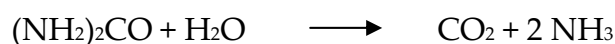
Bei Zugabe von Sauerstoff findet in Summe folgende Reaktion statt:



Folgende Einzelreaktionen sind hierbei denkbar:



Da Ammoniak ein sehr aggressives und giftiges Gas ist, ist es sinnvoll, für den Einsatz im öffentlichen und privaten Verkehr anstatt freiem Ammoniak Substanzen einzusetzen, in denen Ammoniak in gebundener Form enthalten ist. Eine solche Substanz ist beispielsweise Harnstoff, welcher in kristalliner oder in Wasser gelöster Form leicht zu handhaben und ungiftig ist. Die Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V. (DGMK) hat 2003 einen Bericht herausgegeben, in dem vorgeschlagen wird, eine wässrige Lösung von Harnstoff, die unter der Bezeichnung „AdBlue“ vertrieben werden soll, als Reduktionsmittel einzusetzen.^[149] Harnstoff setzt in wässriger Lösung bei erhöhter Temperatur Ammoniak und Kohlendioxid nach folgender Gleichung frei:



In modernen Industrie- und Müllverbrennungsanlagen werden entstehende Stickoxide, nach der Rauchgaswäsche, in der so genannten Entstickungs- und Dioxinzertsörungsanlage mit Sauerstoff und Ammoniak, welcher mittels Verdampfen von 25%-igem Ammoniakwasser (NH_4OH) gewonnen wird, bei etwa 260 °C zu Stickstoff und Wasser reduziert.^[50]

Vor diesem Hintergrund und der Tatsache, dass elementares Rhodium als guter Reduktions-Katalysator für Stickoxide bekannt ist und daher auch im Kraftfahrzeug-Dreiwegekatalysator eingesetzt wird (siehe Kapitel 3.6.4.1, Seite 114), wurden in der vorliegenden Arbeit ligandfreie Rhodium-Partikel

(2 nm) auf Stahlfolien aufgebracht und auf ihre katalytische Wirksamkeit bezüglich der Umsetzung von Stickstoffmonoxid mit Ammoniak zu Stickstoff und Wasser untersucht.

3.6.5.2 Durchführung und Ergebnisse der NO-Reduktion

In den vorausgegangenen katalytischen Umsetzungen haben sich die kleinsten Nanopartikel als die katalytisch aktivsten erwiesen. Daher wurden bei der Stickstoffmonoxid-Reduktion 2 nm kleine Rhodium-Nanopartikel verwendet.

Auf die Zugabe von Sauerstoff wurde verzichtet, da sich Stickstoffdioxid bilden würde, das nicht von der verwendeten GC-Säule getrennt werden kann.

Das Stickstoffmonoxid wurde mit Ammoniak im Verhältnis 1:2 sowie Stickstoff als Inertgas in der Bürette gemischt. Die Konzentration des Stickstoffmonoxids wurde auf 12 Vol.% eingestellt. Anschließend wurde das Gasgemisch bei Raumtemperatur in die Apparatur eingeleitet und mit einer Gasgeschwindigkeit von 160 mL/min durch den Reaktor gepumpt.

Auch nach mehrstündiger Reaktionsführung konnte bei Raumtemperatur keine Umsetzung der Edukte beobachtet werden. Die Reaktion wurde daher bei einer Gastemperatur von 60 °C wiederholt, hierbei konnte ein geringer Umsatz festgestellt werden. Die Menge entstandenen Wassers konnte nicht erfasst werden, da es während der Reaktion bei 60 °C teilweise an der Reaktorwandung kondensierte sowie vom Calciumchlorid im Filter absorbiert wurde. Abbildung 62 (Seite 123) zeigt den Konzentrationsverlauf der Stickstoffmonoxid-Reduktion.

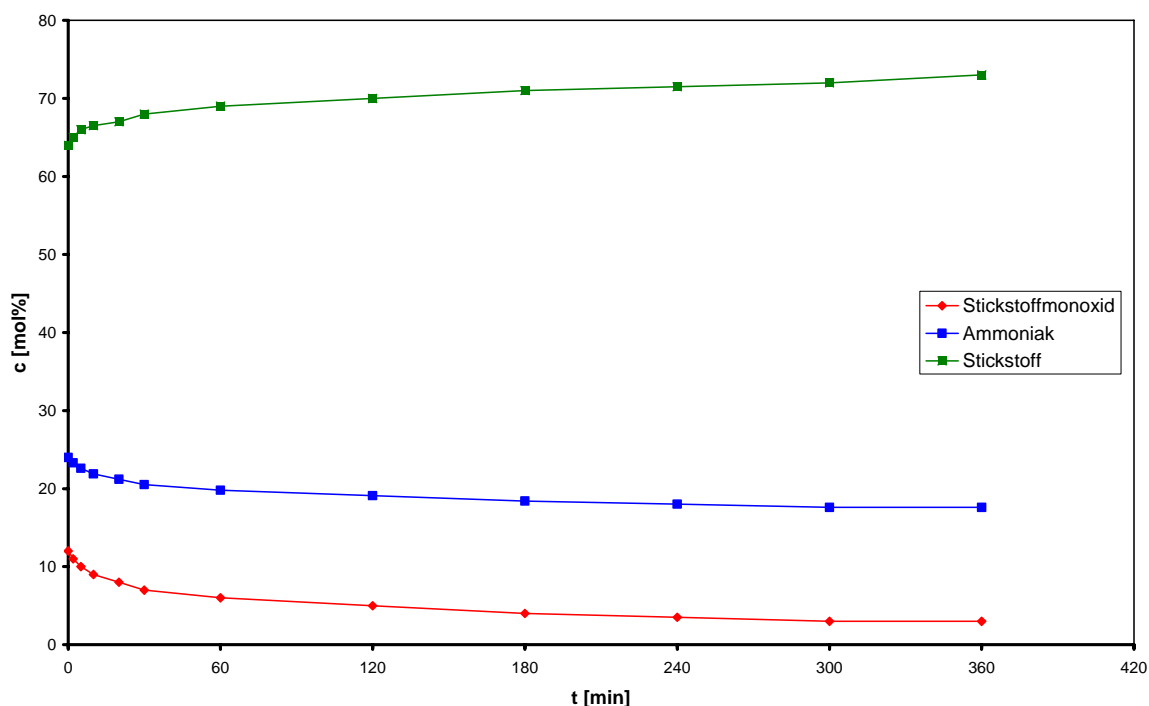


Abbildung 62: Konzentrationsverlauf der NO-Reduktion an Rh-Nanopartikeln (2 nm);
 $\text{NO}:\text{NH}_3 = 1:2$, Gasgeschwindigkeit 160 mL/min.

Die Umsetzung von Stickstoffmonoxid mit Ammoniak erfolgt unter den gewählten Bedingungen nicht quantitativ. Zunächst wird das Stickstoffmonoxid relativ schnell durch Ammoniak umgesetzt, so dass innerhalb der ersten 60 Minuten der Reaktionsführung der Gehalt an Stickstoffmonoxid von 12 Mol% auf 6 Mol% abnimmt. In entsprechendem Maße wird Ammoniak verbraucht und Stickstoff gebildet. Während der folgenden drei Stunden werden hingegen nur noch 3 Mol% Stickstoffmonoxid umgesetzt und es verbleibt ein Rest-Stickstoffmonoxid-Gehalt von 3 Mol% im Gasgemisch. Anscheinend wird die Katalysatoroberfläche sehr schnell von den Reaktanden besetzt, was zunächst noch für einen relativ schnellen Umsatz, dann aber, durch eine zunehmende Blockierung der aktiven Zentren, zu einer vollständigen Desaktivierung des Katalysators führt. Die Berechnung der Katalysatoraktivität ergibt einen Wert von $2,5 \text{ min}^{-1}$.

Eine Erhöhung der Gasgeschwindigkeit auf das Doppelte (320 mL/min) und damit eine verringerte Kontaktzeit der Gase mit der Katalysatoroberfläche bei gleichzeitig erhöhtem An- und Abtransport der Edukte beziehungsweise der Produkte brachte keine Aktivitätssteigerung.

Die Reaktion wurde nach 360 Minuten abgebrochen, da die Konzentrationen zu diesem Zeitpunkt seit 60 Minuten konstant blieben.

Vergleich mit TPPTS-stabilisierten Partikeln

Um den Einfluss der Ligandhülle ligandstabilisierter Nanopartikel auf die Aktivität zu erhalten, wurde eine Katalyse an einem Katalysator mit TPPTS stabilisierten Rhodium-Nanopartikeln durchgeführt. Abbildung 63 zeigt den Konzentrationsverlauf der Umsetzung an dem dargestellten, TPPTS-stabilisierten Rhodium-Katalysator.

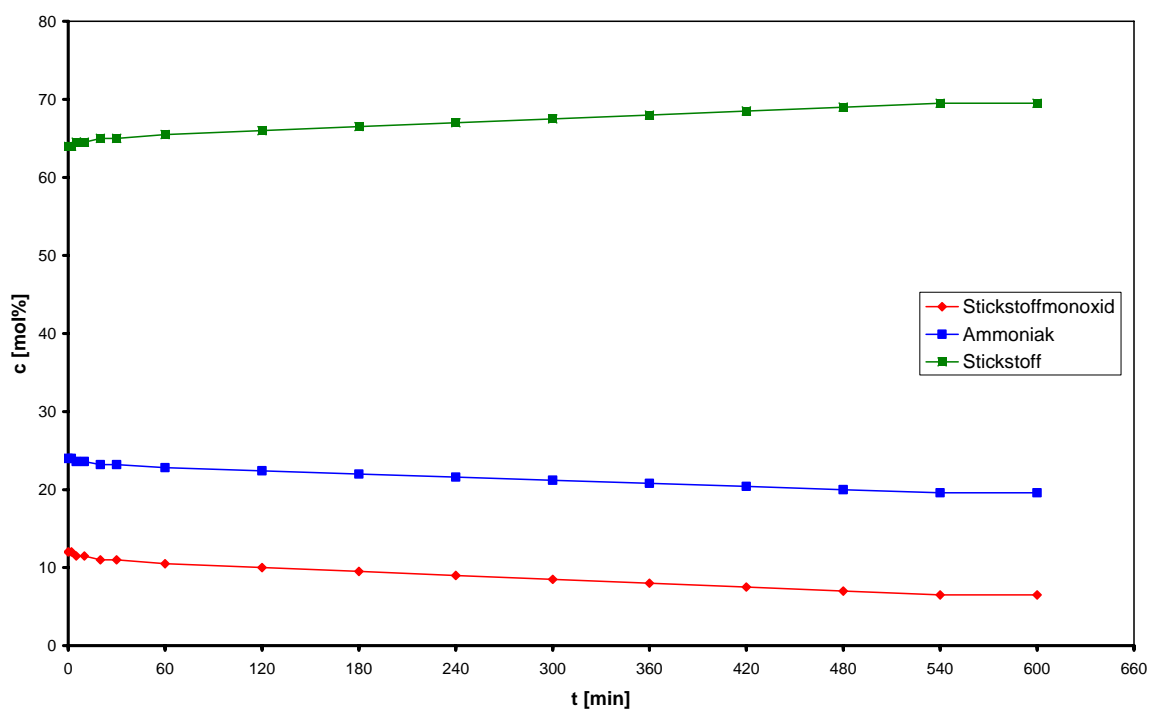


Abbildung 63: Konzentrationsverlauf der NO-Reduktion an TPPTS-stabilisierten Rh-Nanopartikeln (2 nm); NO:NH₃ = 1:2, Gasgeschwindigkeit 160 mL/min.

Die Reaktion verläuft stark verlangsamt gegenüber der Umsetzung an ligandfreien Partikeln, was sich auch in einer niedrigeren Katalysatoraktivität von 1,2 min⁻¹ widerspiegelt. Die Umsetzung erfolgt auch hier nicht quantitativ. Bis zu einem konstanten Rest-Stickstoffmonoxid-Gehalt von etwa 6 - 7 Mol% dauert sie 540 Minuten, im Gegensatz zu 300 Minuten an dem entsprechenden ligandfreien Kontakt und einem Rest-Stickstoffmonoxid-Gehalt von nur 3 Mol% im Gemisch.

Der Konzentrationsverlauf ist über den gesamten Bereich nahezu linear. Die durch die Ligandhülle stark gehemmte Reaktion zeigt sich hierbei besonders deutlich an der stark verlangsamten Reaktionsgeschwindigkeit zu Beginn der Reaktion bis etwa 60 Minuten gegenüber den entsprechenden, ligandfreien Rhodium-Partikeln. Auch bei den Rhodium-Partikeln schirmt die Ligandhülle die Metalloberfläche sehr gut gegen die Reaktanden ab, kann die Reaktion aber nicht gänzlich verhindern. Durch eine zunehmende Blockierung der aktiven Zentren kommt die Reaktion aber auch hier schließlich zum Erliegen, bevor das Stickstoffmonoxid quantitativ umgesetzt werden kann.

Untersuchung zur Katalysatoralterung

Die Untersuchungen zur Katalysatoralterung erfolgten wieder an einem unbenutzten Katalysator nach sechsmonatiger Lagerung unter Stickstoff und an einem dreimal hintereinander in einer Katalyse eingesetzten Kontakt. Bei der Umsetzung an dem sechs Monate unter Stickstoff gelagerten Katalysator zeigte sich auch an dem Rhodium-Katalysator keine signifikante Änderung der Aktivität. Das Ergebnis der dritten Umsetzung des dreimal hintereinander eingesetzten Rhodium-Katalysators zeigt Abbildung 64 (Seite 126).

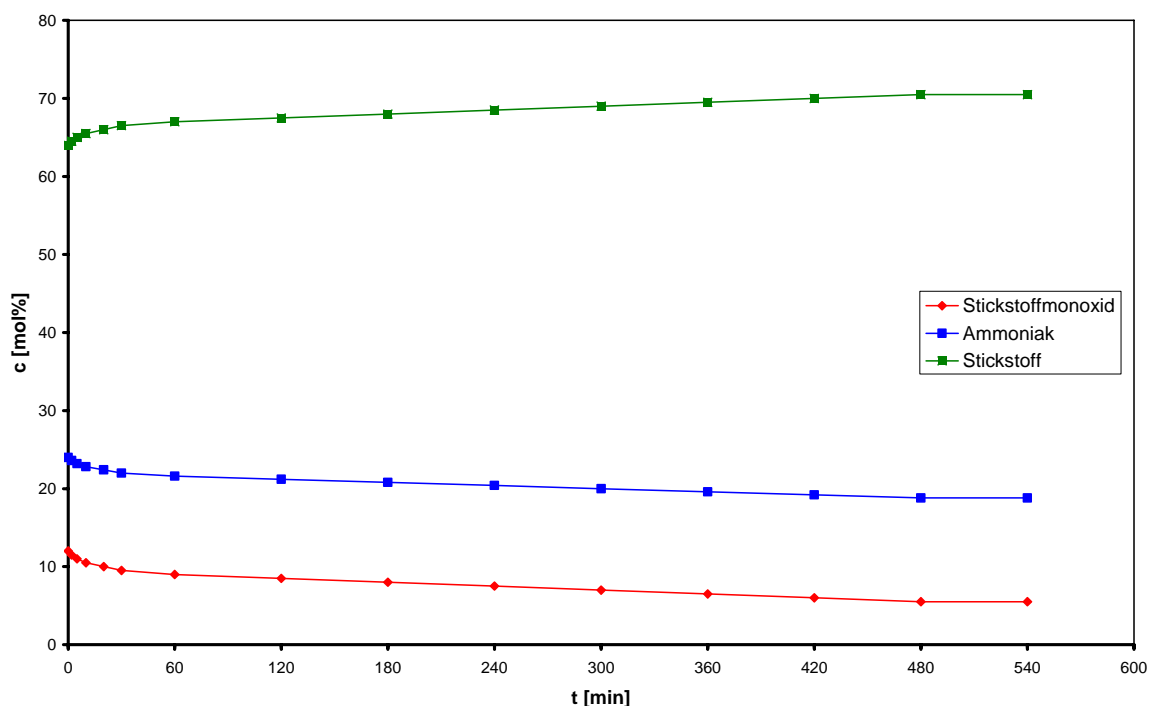


Abbildung 64: Konzentrationsverlauf der NO-Reduktion an Rh-Nanopartikeln (2 nm) nach drei Katalysen; NO:NH₃ = 1:2, Gasgeschwindigkeit 160 mL/min.

Nach drei durchgeführten Katalysen ist die Aktivität des eingesetzten Rhodium-Katalysators mit $1,4 \text{ min}^{-1}$ gegenüber einem frischen Kontakt mit einer Aktivität von $2,5 \text{ min}^{-1}$ relativ stark reduziert. Jedoch weist auch hier der dreifach eingesetzte Kontakt noch immer eine höhere Aktivität auf als der entsprechende ligandstabilisierte mit $1,2 \text{ min}^{-1}$. Die gesamte Umsetzung dauert 480 Minuten gegenüber den 360 Minuten an einem frischen Kontakt. Das Stickstoffmonoxid wird bis zu einem Rest-Gehalt von 5 – 6 Mol% im Gemisch umgesetzt. Der Konzentrationsverlauf gleicht demjenigen des frischen Kontaktes. Innerhalb der ersten 60 Minuten findet zunächst ein leicht höherer Umsatz der Reaktanden statt, der sich im weiteren Verlauf verringert und nach 480 schließlich gänzlich zum Erliegen kommt.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die dargestellten Rhodium-Kontakte die Umsetzung von Stickstoffmonoxid mit Ammoniak katalysieren. Die Umsetzungen verlaufen unter den gewählten Reaktionsbedingungen und der

daraus resultierenden niedrigen Aktivität der Rhodium-Kontakte jedoch nicht quantitativ.

Unter Stickstoff gelagerte Kontakte zeigen keine Veränderung der Aktivität, während mehrmals eingesetzte Kontakte zwar eine drastische Verringerung ihrer Aktivität erfahren, diese aber nicht gänzlich verlieren, so dass die Reaktion noch immer katalysiert wird. Der Rest-Stickstoffmonoxid-Gehalt im Gasgemisch ist an dem gealterten Kontakt gegenüber einem frischen jedoch gesteigert.

Ligandstabilisierte Rhodium-Nanopartikel zeigen ebenso eine wesentlich geringere Aktivität als entsprechende ligandfreie. Diese liegt noch unter derjenigen mehrmals eingesetzter Kontakte. Die Ligandhülle kann, wie bei den vorausgegangenen Katalysen, auch hier die Umsetzung zunächst nur hemmen sowie die Katalysator-Vergiftung durch Blockierung der aktiven Zentren unterstützen, jedoch nicht vollständig unterbinden.

Die relativ niedrige Aktivität der untersuchten Rhodium-Katalysatoren resultiert – neben den schon bei der Butadien-Hydrierung sowie Kohlenmonoxid-Oxidation erläuterten Gründen der Reaktorgestaltung – unter anderem aus dem Fehlen des Sauerstoffs, der die Aktivität höchstwahrscheinlich um ein vielfaches steigern würde, indem er die Katalysatoroberfläche zum einen von adsorbiertem Wasserstoff regenerieren, zum anderen die Umsetzung von Stickstoffmonoxid über eine partielle Oxidation zu Stickstoffdioxid beschleunigen würde.

Effektive, technische Umsetzungen finden unter Zusatz von Sauerstoff und bei wesentlich höheren Temperaturen von etwa 260 °C statt. Dies sind 200 °C mehr als die mit dem verwendeten Reaktor maximal anwendbaren 60 °C. Weiterhin wird die Katalysatoroberfläche wahrscheinlich durch eine auf ihr kondensierenden Wasserschicht blockiert, was die Aktivität zusätzlich reduziert. Würde die Reaktion bei Temperaturen von über 100 °C geführt, würde dieser aktivitätshemmende Faktor beseitigt. Die Tatsache, dass die Reaktion dennoch – wenn auch nicht quantitativ – bei den hier verwendeten milden Temperaturen abläuft, verleiht der gefundenen Katalysatoraktivität einen höheren Wert. Außerdem bietet sich so grundsätzlich die Möglichkeit, dieses Katalysator-System für die Umsetzung von Stickstoffmonoxid mit Ammoniak bei milden Temperaturen weiter zu entwickeln.

4 Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit ist es erstmals gelungen, neuartige Heterogenkatalysatoren darzustellen, welche auf Metalloberflächen basieren, die mit ligandfreien Edelmetall-Nanopartikeln belegt sind. So vereinen diese die Vorteile eines thermisch stabilen, aber dennoch verformbaren sowie elektrisch beheizbaren Metallträgers mit denjenigen katalytisch aktiver, ligandfreier Edelmetall-Nanopartikel. Als Trägermaterial wurde aufgrund seiner Eigenschaften rostfreier Edelstahl in Form einer 75 μm dünnen Folie gewählt. Als katalytisch aktive Komponente wirkten Cluster und Kolloide der Edelmetalle Gold, Platin, Palladium und Rhodium.

Der verwendete zweistufige Prozess eignete sich ideal zur Darstellung der Katalysatoren. Zunächst wurden die Nanopartikel mittels pneumatischer Zerstäubung in Form eines Aerosols in mehreren Schritten auf die Metalloberfläche aufgesprüht. Anschließend wurden die Nanopartikel durch eine Plasma-Pyrolyse-Behandlung von ihrer Ligandhülle befreit und so auf der Metalloberfläche immobilisiert. Mit dem durchgeführten Optimierungsprozess wurde eine ideale, gleichmäßig möglichst dichte Oberflächenbelegung erzielt und so auf der vorgegebenen Oberfläche eine maximale Anzahl an katalytisch aktiven Partikeln erreicht.

Bei der Untersuchung der katalytischen Aktivität und Selektivität zeigte sich das Potential der dargestellten Katalysatoren anhand ausgewählter wissenschaftlich sowie technisch wichtiger katalytischer Umsetzungen.

Die Selektivhydrierung von 1,3-Butadien mit Wasserstoff erfolgte an Katalysatoren der Metalle Palladium und Platin, da für diese Metalle bereits mehrere Ergebnisse bezüglich der Butadien-Hydrierung vorlagen und sie heute in der Technik die meistverwendeten Katalysatormaterialien für diese Umsetzung sind. Hierbei zeigten die beiden Metalle das erwartete Selektivitätsverhalten bezüglich der Produktverteilungen. Die katalytische Aktivität der kleineren Platin-Partikel

ist mit einem mehr als doppelt so großen TOF-Wert dabei deutlich höher als diejenige der Palladium-Partikel.

Die katalytische Oxidation von Kohlenmonoxid mit synthetischer Luft erfolgte an Gold-Katalysatoren unterschiedlicher Partikelgröße, da Gold seit längerem als Oxidationskatalysator bei niedrigen Temperaturen bekannt ist. Die kleinsten Gold-Partikel mit nur 1,4 nm Größe (Au_{55}) zeigten dabei die höchste Aktivität. Ihr TOF-Wert beträgt etwa das Dreifache gegenüber denjenigen der ebenfalls eingesetzten 8 nm und 16 nm Gold-Partikel. Alle durchgeführten Kohlenmonoxid-Umsetzungen erfolgten hierbei quantitativ.

Sowohl bei der katalytischen Reduktion von Kohlenmonoxid als auch der Umsetzung eines dem Kraftfahrzeugabgas ähnlichen Modellabgases konnte nach mehrstündiger Reaktionsführung kein Umsatz festgestellt werden. Dies resultiert vermutlich einerseits aus einer reaktorbedingten zu niedrigen Reaktionstemperatur, andererseits aus einer für diese Temperaturen zu hohen Schadstoffkonzentration im Modellabgas, so dass die Katalysatoroberfläche sofort und irreversibel blockiert und somit deaktiviert wird. Weder durch eine Variation der Reaktionstemperatur über den realisierbaren Bereich von 20 – 60 °C noch durch eine Variation der Gasgeschwindigkeit und damit der Kontaktzeit der Gase mit der Katalysatoroberfläche war ein Umsatz zu erzielen.

Für die katalytische Umsetzung von Stickstoffmonoxid mit Ammoniak wurden Rhodium-Katalysatoren eingesetzt, da Rhodium als Reduktionskatalysator bekannt ist und daher unter anderem auch im Kraftfahrzeug-Katalysator zur Stickoxid-Reduktion Einsatz findet. Prinzipiell sind die dargestellten Rhodium-Katalysatoren geeignet, die Umsetzung von Stickstoffmonoxid mit Ammoniak zu katalysieren. Die Umsetzungen erfolgten jedoch nicht quantitativ. Nach einer anfänglich relativ schnellen Umsetzung verlangsamt sich die Reaktion nach 30 – 60 min zusehends und kommt schließlich zum Erliegen. Es verbleibt ein Restgehalt an Stickstoffmonoxid von etwa 30%, bezogen auf die Ausgangskonzentration.

Bei allen erfolgten Umsetzungen wurde auch der Einfluss einer Katalysatoralterung auf das Umsatzverhalten der Kontakte untersucht. Bei Katalysatoren, die sechs Monate unter Stickstoff gelagert wurden, zeigten sich dabei im Rahmen der

Messgenauigkeit keine Veränderungen durch Katalysatoralterung. Dies bestätigt die erfolgreiche Immobilisierung der Partikel auf der Metalloberfläche, wodurch einer Katalysatoralterung durch Partikel-Aggregation entgegen gewirkt wird. Katalysatoren, welche dreimal eingesetzt wurden, zeigen eine verringerte Aktivität auf etwa ein Drittel (Butadien-Hydrierung) beziehungsweise etwa die Hälfte (Kohlen-/Stickstoffmonoxid-Umsetzung) ihrer ursprünglichen Aktivität. Die Umsetzungen von 1,3-Butadien sowie Kohlenmonoxid erfolgten dennoch weiterhin quantitativ. Die Produkt-Selektivität der gealterten Kontakte entspricht derjenigen frischer Katalysatoren.

Um den Einfluss der Ligandenentfernung durch die Plasma-Pyrolyse-Behandlung auf die Aktivität und Selektivität der Katalysatoren zu untersuchen, wurden bei der Butadien-Hydrierung, der Kohlenmonoxid-Oxidation und der Stickstoffmonoxid-Reduktion auch Katalysatoren mit ligandstabilisierten Nanopartikeln untersucht. Hierbei konnte kein Einfluss einer vorhandenen beziehungsweise entfernten Ligandhülle auf die Selektivität festgestellt werden. Es zeigte sich jedoch eine erheblich verminderte Aktivität gegenüber den entsprechenden Katalysatoren mit ligandfreien Nanopartikeln. Die Aktivitäten der Kontakte mit ligandstabilisierten Partikeln zeigen ähnliche Werte wie diejenigen der gealterten, ligandfreien Kontakte. Das heißt, dass sie etwa ein Drittel (Butadien-Hydrierung) beziehungsweise etwa die Hälfte (Kohlen-/Stickstoffmonoxid-Umsetzung) der Aktivität frischer, ligandfreier Kontakte besitzen. Somit wurde zum einen der indirekte Beweis für die erfolgreiche Entfernung der Ligandhülle bei den anderen Katalysatoren erhalten. Zum anderen wurde die gewünschte Aktivitätssteigerung durch das Entfernen der Ligandhüllen mittels Plasma-Pyrolyse-Behandlung erreicht.

Die katalytische Aktivität aller untersuchten Katalysatoren lag generell unter derjenigen technisch genutzter sowie anderer bereits untersuchter Katalysatoren. Der Grund hierfür liegt vermutlich in der Reaktorgestaltung, die zum einen nur niedrige Reaktionstemperaturen bis maximal 60 °C zuließ und zum anderen eine nicht optimale Anordnung der Katalysatorfolien bot. Die katalytische Kohlen-

monoxid-Oxidation sowie die Stickoxid-Reduktion verliefen jedoch bereits bei diesen niedrigen Reaktionstemperaturen, obwohl diese Umsetzungen gewöhnlich erst bei um mehreren hundert Grad Celsius höheren Temperaturen ablaufen.

Die dargestellten Katalysatoren sind aufgrund der im Rahmen dieser Arbeit realisierbaren Versuchsbedingungen technischen Katalysatoren zwar unterlegen, besitzen aber im wissenschaftlichen Bereich ein nutzbares Potential. An ihnen können beispielsweise weiterführende mechanistische Untersuchungen katalytischer Reaktionen erfolgen und so aufschlussreiche Informationen über die immer noch größtenteils ungeklärten, an der Katalysatoroberfläche stattfindenden Prozesse liefern.

Legierungen und bimetallische Nanopartikel, so genannte *Core-Shell-Nanopartikel*, bei denen das Metall des Kerns ein anderes als das der Schale ist, zeigen ein Selektivitäts- und Aktivitätsverhalten in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung. Durch den Einsatz von Legierungen oder bimetallischen Nanopartikeln mit genau definierten Zusammensetzungen könnten somit die Aktivität sowie die Selektivität bezüglich bestimmter Reaktionsprodukte gezielt gesteuert werden.

Aufgrund der elektrischen Beheizbarkeit und Verformbarkeit des Trägermaterials bieten sich weitere, viel versprechende Optimierungsmöglichkeiten. Die Katalysatortemperatur könnte so getrennt von der Gastemperatur geregelt und somit die Zeit bis zum wirtschaftlichen Arbeiten des Katalysators reduziert werden. Durch eine veränderte Anordnung der Edelstahlfolien, beispielsweise in Form mehrerer dicht gepackter, spiralförmig aufgerollter Folien, könnte die räumliche Nähe der Reaktanden zur Katalysatoroberfläche und der Gegendruck entscheidend vergrößert werden. Somit könnte die Katalysatoraktivität insgesamt vermutlich noch um ein Vielfaches gesteigert und die Systeme in der Zukunft beispielsweise als Schadstoffkatalysatoren oder als Katalysatoren für Spurengase eingesetzt werden.

5 Experimenteller Teil

5.1 Darstellung der Cluster und Kolloide

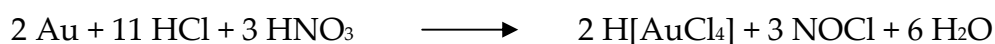
5.1.1 Vorbehandlung der Glasgeräte

Sämtliche zur Cluster- und Kolloidsynthese benutzten Glasgeräte und Magnetrührstäbchen müssen vor deren Verwendung von anhaftenden Verunreinigungen, die als Kristallisationskeime fungieren können, gereinigt werden. Hierzu werden die Geräte zunächst mit heißer Chromschwefelsäure, danach mit Wasser und anschließend mit siedendem Königswasser gereinigt. Danach werden die Geräte noch dreimal mit VE-Wasser gespült.

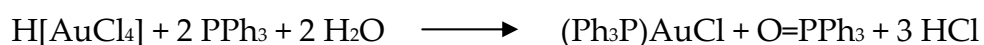
5.1.2 Darstellung des $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ -Clusters

Der verwendete Goldcluster ist in analysenreiner Qualität monodispers bezüglich der Partikelgröße. Der aus der Reduktion von Ph_3PAuCl mit Diboran zugängliche Cluster ist in Dichlormethan löslich und im gelösten Zustand nur etwa eineinhalb Stunden stabil. Danach setzt durch Dissoziation der Phosphanliganden eine Koaleszenz der Clusterkerne ein. Daher müssen die Au_{55} -Cluster-Kontakte zügig und ausschließlich unter Verwendung frischer Lösungen präpariert werden.

Die Darstellung von $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ erfolgt nach^[154] in mehreren Schritten. Zunächst wird elementares Gold in Tetrachlorogoldsäure überführt:



Die Tetrachlorogoldsäure wird dann zum Triphenylphosphingoldchlorid reduziert:



Durch Reduktion des Triphenylphosphingoldchlorids mit Diboran entsteht dann der $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ -Cluster. Das Diboran wird in einer vorgeschalteten Apparatur aus Natriumborhydrid und Bortrifluorid hergestellt und mit dem Triphenylphosphingoldchlorid in situ umgesetzt.

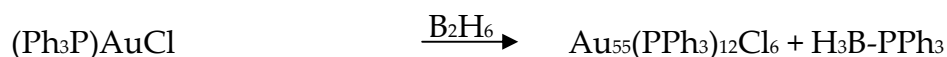
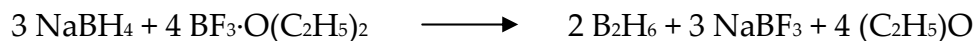


Abbildung 65 zeigt die Apparatur zur Darstellung des Goldclusters.^[154]

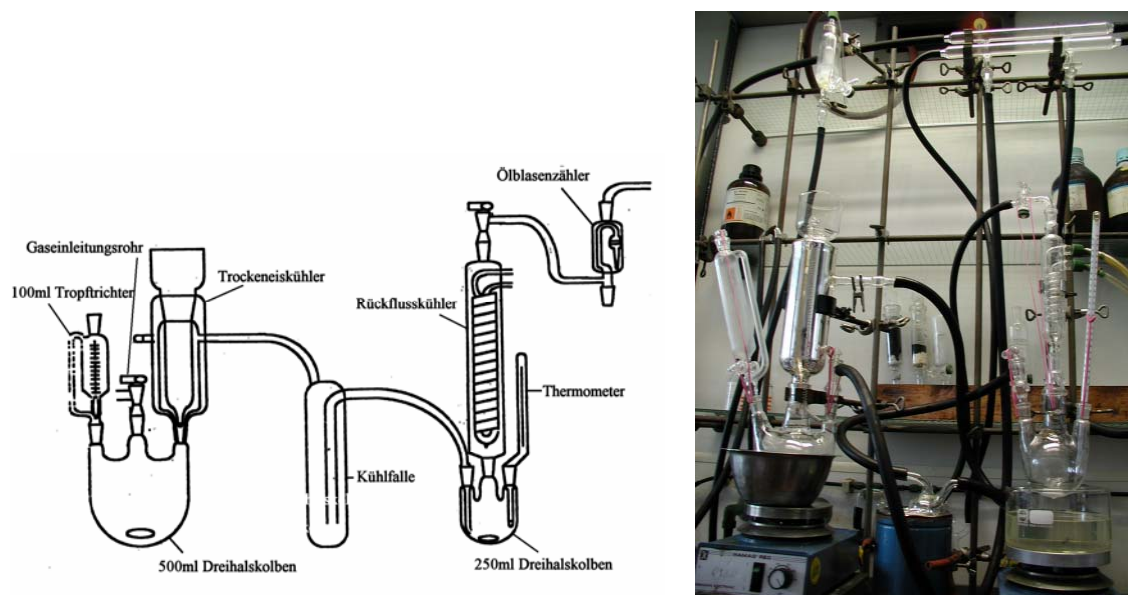


Abbildung 65: Schematische Darstellung und Photo der Reaktionsapparatur zur Herstellung von $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$.

Der Cluster stand in analysenreiner Qualität zum Teil als Laborvorrat zur Verfügung. Zur Überprüfung der Gleichverteilung der Clustergröße (Monodispersität) der verwendeten Goldcluster wurden diese mittels Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. Abbildung 66 (Seite 134) zeigt eine TEM-Aufnahme der verwendeten Au_{55} -Cluster bei 300.000-facher Vergrößerung.

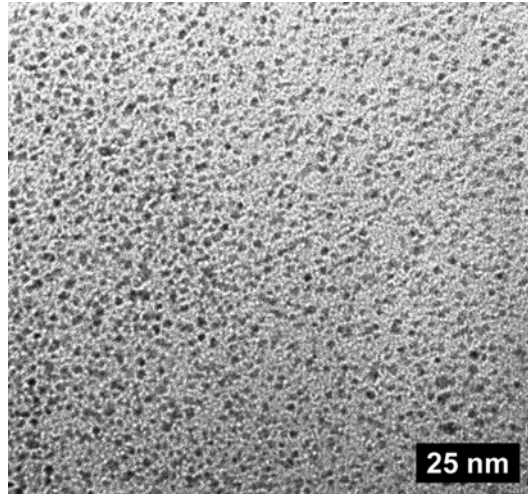


Abbildung 66: TEM-Aufnahme der verwendeten Au_{55} -Cluster bei 300.000-facher Vergrößerung.

5.1.3 Darstellung des Goldkolloid-Sols (16 nm)

In einem 1-L-Rundkolben werden 400 mL VE-Wasser zum Sieden erhitzt und nacheinander unter intensivem Rühren mit 2 mL einer 1-proz. HAuCl_4 -Lösung (10 g Au/L) und mit 80 mL einer circa 80 °C heißen, 1-proz. *tri*-Natriumcitrat-Lösung (10,00 g $\text{Na}_3\text{-citrat} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /L) versetzt. Anschließend wird die Lösung noch 1 h bei Siedetemperatur gehalten. Der gelbe Farbton der Tetrachlorogoldsäure-Lösung verschwindet sofort nach Zugabe der Citrat-Lösung. Nach 1 min färbt sich die Lösung violett. Diese Färbung vertieft sich schnell, um nach etwa 5 min in ein Weinrot überzugehen. Man hält die Lösung noch 1 h auf Siedetemperatur, um die Reaktion zu vervollständigen. Es resultieren so etwa 500 mL eines rubinroten Goldsols, das Goldteilchen mit einer Durchschnittsgröße von 16 nm enthält. Die so erhaltene Dispersion wird zur Stabilisierung der Kolloid-Teilchen unter Rühren mit 50 mg $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ versetzt. Abbildung 67 (Seite 135) zeigt eine TEM-Aufnahme der dargestellten Goldkolloide bei 225.000-facher Vergrößerung.

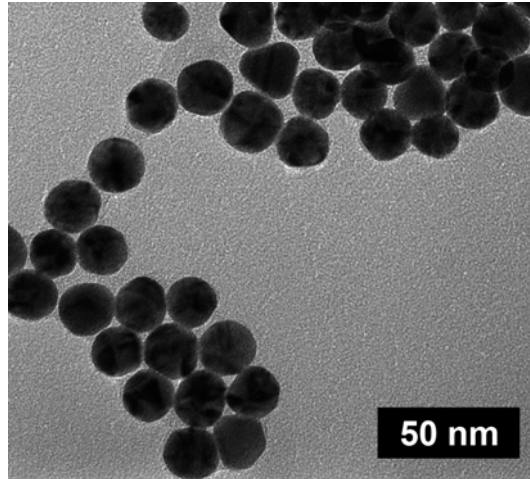


Abbildung 67: TEM-Aufnahme der dargestellten 16 nm Goldkolloide bei 225.000-facher Vergrößerung.

5.1.4 Darstellung des Goldkolloid-Sols (8 nm)

Die Darstellung der 8 nm Goldkolloide erfolgt nach einer modifizierten Citrat-Methode nach TURKEVICH^[32], bei der zusätzlich Gerbsäure als Reduktionsmittel eingesetzt wird.

In einem 1-L-Rundkolben werden 500 mL VE-Wasser auf 60 °C erwärmt. Unter kräftiger Durchmischung werden nacheinander schnell 3 mL einer 1%-igen HAuCl_4 -Lösung (10 g Au/L) und 10 mL einer für wenige Sekunden auf 57 °C erwärmten Lösung von 200 mg *tri*-Natriumcitrat, 6,6 mg Gerbsäure sowie 17,3 mg Kaliumcarbonat zugefügt. Nach Zugabe der zweiten Lösung bildet sich innerhalb weniger Sekunden ein rötlich-violettes Sol, welches im Anschluss 10 min zum Sieden erhitzt und nach Zugabe von 5 mL einer 35%-igen Wasserstoff-peroxid-Lösung (zur Entfernung überschüssiger Gerbsäure) noch weitere 5 min gekocht wird. Zur Stabilisierung der Kolloid-Teilchen wird die so erhaltene Lösung unter Rühren mit 40 mg $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ versetzt. Abbildung 68 (Seite 136) zeigt eine TEM-Aufnahme der dargestellten Goldkolloide bei 225.000-facher Vergrößerung.

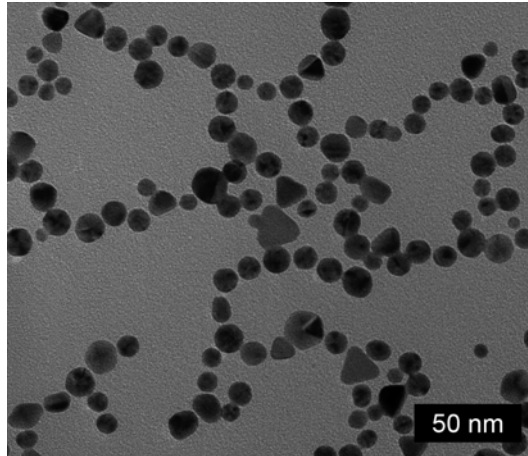


Abbildung 68: TEM-Aufnahme der dargestellten 8 nm Goldkolloide bei 225.000-facher Vergrößerung.

5.1.5 Darstellung des Palladiumkolloid-Sols (15 nm)

3000 mL VE-Wasser werden in einem 4-L-Rundkolben zum Sieden erhitzt und mit 15 mL einer 0,037-molaren Lösung von Tetrachloropalladium(II)säure (6,6 g PdCl_2 und 7,5 mL 1-molare HCl in 1 L VE-Wasser) sowie 60 mL einer 0,68 molaren Lösung von Trinatriumcitrat (200 g $\text{Na}_3\text{-Citrat} \cdot 2\text{H}_2\text{O/L}$) versetzt. Die Reaktionsmischung wird 24 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt und ändert dabei ihre Farbe von gelb nach dunkelbraun. Die so hergestellte Dispersion enthält 60 mg Palladium in kolloidaler Verteilung. Die Partikel werden durch Zugabe von 0,5 g $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ unter Rühren stabilisiert. Abbildung 69 (Seite 137) zeigt eine TEM-Aufnahme der dargestellten Palladiumkolloide bei 225.000-facher Vergrößerung.

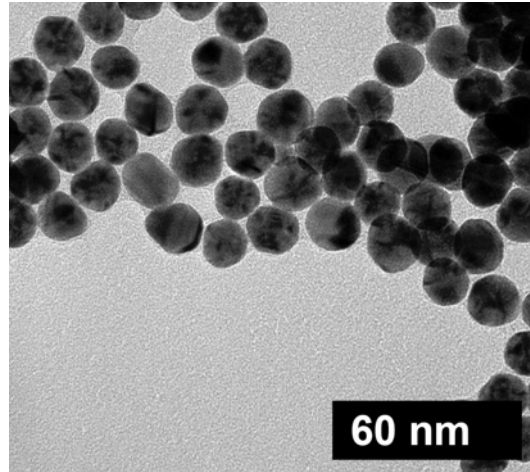


Abbildung 69: TEM-Aufnahme der dargestellten 15 nm Palladiumkolloide bei 225.000-facher Vergrößerung.

5.1.6 Darstellung des Platin-Cluster-Sols (2 nm)

Man bringt 1600 mL VE-Wasser im 2-L-Becherglas zum Kochen und gibt in der Siedehitze unter ständigem Rühren zunächst 12 mL einer 1,4-proz. Lösung von H_2PtCl_6 (6,6 g Pt/L), dann 80 mL einer 1-proz. Lösung von *tri*-Natriumcitrat (10,0 g $\text{Na}_3\text{-Citrat} \cdot 2\text{H}_2\text{O/L}$) hinzu. Nach ca. 20 min zeigt die Lösung eine bräunliche Färbung, die sich schnell vertieft. Man hält das Reaktionsgemisch noch 4 h auf Siedetemperatur und erhält eine schwarze Lösung von 80 mg kolloidalem Platin. Zur Stabilisierung der Partikel wird nach dem Abkühlen der Dispersion auf Raumtemperatur mit 100 mg $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ versetzt. Abbildung 70 (Seite 138) zeigt eine TEM-Aufnahme der dargestellten Platin-Cluster bei 300.000-facher Vergrößerung.

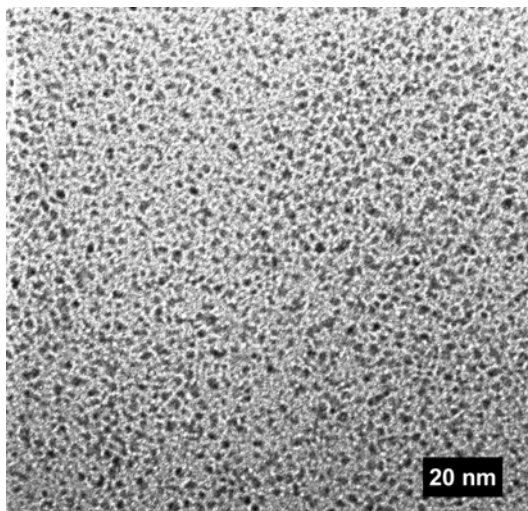


Abbildung 70: TEM-Aufnahme der dargestellten 2 nm Platin-Cluster bei 300.000-facher Vergrößerung.

5.1.7 Darstellung des Rhodium-Cluster-Sols (2 nm)

In ein 1-L-Becherglas gibt man 11,5 ml, einer Lösung von 2,00 g $\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in 1 L Wasser ($4,36 \cdot 10^{-4}$ mol) und 26 mL einer Lösung von 5,2 g *tri*-Natriumcitrat $\cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in 1 L Wasser ($8,72 \cdot 10^{-4}$ mol). Die Lösung wird mit Wasser auf 800 mL aufgefüllt und unter Rühren solange zum Sieden erhitzt, bis sie eine intensive gelbe Färbung aufweist (ca. 30 min). Nach dem Abkühlen überführt man die Lösung in einen 1-L- N_2 -Kolben und reduziert sie unter 1 bar H_2 -Druck in 8 h bei 60 °C und circa 1000 Rührerumdrehungen/min. Es resultieren etwa 800 mL eines tiefbraun gefärbten Rhodiumsols. Das so erhaltene Sol wird durch Zugabe von 200 mg $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ unter Rühren stabilisiert. Abbildung 71 (Seite 139) zeigt eine TEM-Aufnahme der dargestellten Rhodium-Cluster bei 300.000-facher Vergrößerung.

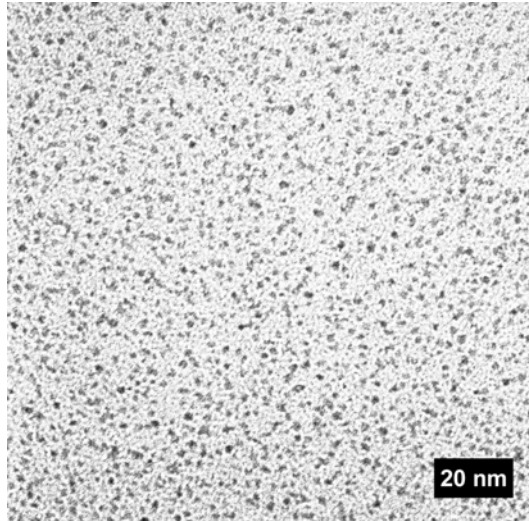


Abbildung 71: TEM-Aufnahme der dargestellten 2 nm Rhodium-Cluster bei 300.000-facher Vergrößerung.

5.2 Darstellung der Kontakte

5.2.1 Sprüh-Imprägnierung der Stahlfolien

Zur Belegung der Stahlfolien und Silizium-Wafer mit Clustern und Kolloiden wurden die entsprechenden Sole der Kolloide zunächst möglichst weit am Rotationsverdampfer aufkonzentriert. Dazu werden die aus dem Herstellungsprozess erhaltenen Sole bis zur beginnenden Koagulation der Kolloide eingeeengt. Vom Au_{55} -Cluster wurden möglichst konzentrierte Lösungen in Dichlormethan angesetzt. Da diese hochkonzentrierten Lösungen sehr instabil und nur wenige Stunden haltbar sind, werden die Sole erst unmittelbar vor deren weiterer Verwendung aufkonzentriert und anschließend sofort versprüht. So wird auch ein möglichst kurzer Kontakt zwischen dem metallischen Behälter und den Clustern/Kolloiden gewährleistet.

Das Versprühen auf die Substrate erfolgt mittels einer Airbrush-Pistole (Modell HP-200 der Firma Conrad Electronic, Austrittsöffnung der Düse 0,2 mm) bei einem Stickstoffdruck von 1 bar.

Nach jeweils 10 sec Sprühzeit und 30 sec Trocknungszeit wurde die Substratoberfläche mit VE-Wasser gespült und so von anhaftenden Salzen und Stabilisator-Resten befreit, bevor der nächste von insgesamt 10 Sprühvorgängen folgte.

Die 1x1 cm großen Substrate für die AFM-Untersuchungen wurden, aufgrund ihrer geringeren Größe, zwischen den Spülvorgängen jeweils zehnmal für 1 sec besprüht und 10 sec getrocknet.

5.2.2 Plasma-Behandlung der belegten Stahlfolien

Nach dem Trocknen der mit Metall-Nanopartikeln belegten Substrate wurden diese in dem in Kapitel 3.1 (siehe Seite 38) beschriebenen Plasma-Pyrolyse-Reaktor zur Entfernung der Ligandhülle weiterbehandelt. Erst nach diesem Schritt lagen die Kontakte in der gewünschten, ligandfreien Form vor und waren einsatzbereit.

Hierzu verbringt man die Stahlfolien auf den Probenhalter im Reaktor und schwenk diesen zunächst aus der Plasmazone zwischen den Elektroden aus.

Die Elektroden (Abstand 6 cm) werden über die Stromanschlüsse mit einem Mittelspannungs-Netzgerät verbunden. Die zur Pyrolyse benötigten Gase, Argon und Sauerstoff (jeweils 50 sccm), werden mittels zweier gasspezifischer Massendurchflussmesser (Metaline HFM-300) sowie Massflow-Controllern (Metaline HFC-302) der Firma Hastings in den Gaseinlass geleitet. Nach dem Verschließen und dem Evakuieren des Reaktors auf 1 mbar Reaktorinnendruck wird der Reaktor ca. 3 – 5 min mit dem Reaktivgasgemisch gespült. Durch Einschalten eines Stroms von 50 mA und einer Zündspannung von ca. 590 – 650 V wird die Glimmentladung gezündet. Nach erfolgter Zündung fällt die Spannung auf eine Betriebsspannung von etwa 380 – 400 V ab. Die belegte Stahlfolie wird mit dem Probenhalter direkt zwischen die beiden Ringelektroden positioniert und 30 sec einem Ar/O₂-Plasma ausgesetzt. Durch ein erneutes Herausschwenken der Probe aus dem Plasma und mit dem Ausschalten der Strom- und der Gaszufuhr ist die Pyrolyse beendet. Dieser Prozess wird für beide Seiten der Folie durchgeführt. Der Reaktor wird anschließend belüftet und die Probe zur Reinigung (s.u.) und erneuten Plasmabehandlung oder zur Charakterisierung beziehungsweise zum Einsatz in einem Katalyse-Versuch entnommen. Durch die Pyrolyse entstehende Salze werden im Anschluss an die Plasma-Pyrolyse-Behandlung durch gründliches Abspülen der Oberflächen mit VE-Wasser entfernt.

5.3 Charakterisierung der Proben

5.3.1 Rasterkraftmikroskopische Messungen

Alle AFM-Untersuchungen wurden an einem NanoScope IIIa der Firma DIGITAL INSTRUMENTS durchgeführt.

Die Silizium-Wafer werden zunächst mit einer Schwefelsäure/Wasserstoffperoxid-Mischung und anschließend mit Ethanol und VE-Wasser gereinigt.

Die Stahlfolien werden zunächst mit heißem Aceton, dann mit Ethanol und anschließend mit VE-Wasser gereinigt.

5.3.2 Elektronenmikroskopische Untersuchungen (TEM, REM)

Die transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden an einem CM 200 FEG Super Twin (200 kV) der Firma Philips durchgeführt. Als Substrat dienten TEM-Grids (300 mesh) mit Kohlenstofffilm mit beziehungsweise ohne Löchern der Firma Plano. Die zu untersuchenden Cluster/Kolloide werden in hochverdünnter Lösung auf die TEM-Grids aufgebracht, an der Luft getrocknet und anschließend im TEM untersucht.

Die rasterelektronenmikroskopischen Messungen wurden an einem XL 30 SFEG der Firma Philips durchgeführt. Hierzu werden die zu untersuchenden Stahlfolien nach erfolgter Reinigung, ohne weitere Vorbehandlung, direkt im Rasterelektronenmikroskop untersucht.

5.4 Durchführung der katalytischen Umsetzungen

Für die Durchführung der Katalyseversuche wurde die in Kapitel 3.2 (siehe Seite 44) beschriebene Anlage verwendet.

Vor Beginn jedes Katalyse-Versuches wird die gesamte Anlage mit Inertgas (Stickstoff) gespült und auf Dichtheit geprüft. Anschließend wird ein Blindversuch mit unbehandelten Stahlfolien durchgeführt, um eine katalytische Aktivität eines Anlagenbauteils oder der Stahlfolie selbst auszuschließen. Hierbei konnte

auch nach mehrstündiger Reaktionsführung keine katalytische Aktivität festgestellt werden.

Nachdem die gesamte Apparatur mit Stickstoff als Inertgas gespült wurde, werden die jeweiligen Eduktgase in der Bürette, die Silikonöl als Sperrmedium enthält, im gewünschten Verhältnis gemischt und durch Öffnen der Hähne 6 und 7 in die Apparatur eingeleitet. Dabei umgeht man den Reaktor durch Öffnen der Hähne 8 und 9 zunächst in einem Bypass, um eine vorzeitige Reaktion mit dem Katalysator zu vermeiden. Im Gas befindliche Spuren von Wasser werden durch den Filter, der Calciumchlorid enthält, entfernt. Nach Einstellen der gewünschten Gasgeschwindigkeit wird das Eduktverhältnis im Ausgangsgas bestimmt. Als Reaktionsbeginn wird der Zeitpunkt definiert, an dem die Edukte zum ersten Mal den Reaktor und damit den Katalysator passieren. Die Reaktanden werden durch eine regelbare Membranpumpe N010ST.16E der Firma KNF Neuberger im Kreislauf mehrfach durch den Katalyse-Reaktor gepumpt. Die Einstellung der Strömungsgeschwindigkeit erfolgt mit Hilfe eines Schwebekörperdurchflusssmessers der Firma Fischer und Porter.

Proben des Gasgemisches werden nach Durchströmen des Katalysators an der Gasentnahmestelle durch ein Septum mittels einer gasdichten Mikrospritze entnommen, wenn nötig zunächst auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend auf ihre Zusammensetzung hin analysiert. Die Analyse erfolgt diskontinuierlich mittels Gaschromatographie.

Die Umsetzung von 1,3-Butadien mit Wasserstoff erfolgt bei Raumtemperatur. Da die Reaktion jedoch stark exotherm ist, findet innerhalb des Reaktors kurzzeitig eine Temperaturerhöhung um bis zu 5 °C statt.

Die übrigen Reaktionen hingegen laufen erst bei erhöhten Temperaturen ab, so dass die Reaktanden zunächst aufgeheizt werden müssen, bevor das Gasgemisch in den Reaktor eingeleitet wird. Dies geschieht mit Hilfe eines mehrere Meter langen Heizbandes der Firma Horst Laborgeräte GmbH, welches sowohl um den Bypass als auch um den Reaktor gewickelt wird. Bauartbedingt ist es so möglich, die Reaktanden auf maximal 60 °C aufzuheizen. Ein weiteres Aufheizen hätte eine Beschädigung des aus PMMA hergestellten Reaktors zur Folge.

5.5 Gaschromatographische Messungen

Für die gaschromatographischen Untersuchungen fand ein Gaschromatograph DANI 8520 mit Integrator und Thermodrucker Verwendung.

An der Probenentnahmestelle werden aus dem Katalysereaktor mittels einer gasdichten Spritze 100 μL Gasgemisch entnommen, wenn nötig auf Raumtemperatur abgekühlt und davon 50 μL in den Injektor des Gaschromatographen gespritzt.

Zur Trennung der bei der Hydrierung des 1,3-Butadiens eingesetzten Edukte von den entstandenen Produkten, wird das Gas durch eine gepackte 3 m \times 0,2 cm Sebaconitrilsäule und anschließend durch eine 1,5 m \times 0,2 cm β,β' -Oxidipropionsäurenitrilsäule geleitet. Die Säulentemperatur beträgt dabei 40 °C. Als Trägergas dient Stickstoff mit einem Gasdruck von 1 bar.

Die Trennung der Gase der Oxidation von Kohlenmonoxid und der Reduktion von Stickstoffmonoxid mit Ammoniak, erfolgt durch eine drei Meter lange gepackte Säule HayeSep DB 100/120 mesh der Firma MACHEREY - NAGEL mit Divinylbenzopolymer als stationäre Phase. Die Säulentemperatur beträgt hierbei 30 °C. Als Trägergas wird Helium unter einem Druck von 4 bar verwendet.

Die Umrechnung der Flächenanteile der einzelnen Reaktanden in Mol% beziehungsweise Konzentrationen erfolgt jeweils über einen externen Standard, der aus einem Kalibriergas besteht, das neben den jeweiligen Edukten auch die möglichen Reaktionsprodukte enthält. Im Falle der Hydrierung von 1,3-Butadien sind dies 1,3-Butadien, Wasserstoff, n-Butan, 1-Buten, cis-/trans-2-Buten, iso-Butan und iso-Buten (die Bildung der beiden letztgenannten Spezies wurde nicht beobachtet). Das Kalibriergas der Kohlenmonoxid-Oxidation enthält Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Sauerstoff und Stickstoff, dasjenige der Umsetzung von Stickstoffmonoxid mit Ammoniak enthält Stickstoffmonoxid, Ammoniak und Stickstoff.

Verwendete Geräte und Chemikalien

Geräte

AFM	NanoScope IIIa, Digital Instruments
Airbrush-Pistole	HP-200, Durchmesser der Düse: 0,2 mm, Conrad Electronic
Analysenwaage	LA 310 S, Sartorius
Digitalkamera	C 3030 Zoom, Olympus
Elementaranalytik	UNICAM 939 AA Spectrometer EA 1110, CE Instruments
GC	8520, DANI
Heizband	Länge 5 m, Horst Laborgeräte GmbH
Membranpumpe	N010ST.16E, KNF Neuberger
REM	XL 30, SFEG, Philips
Schwebekörper- durchflußmesser	Fischer und Porter
TEM	CM 200 FEG Super Twin (200 kV), Philips

Plasma-Reaktor:

Druckmessgerät	Aktiv-Pirani-Messröhre APG-L-NW 16 ST/ST und Display AGD für APG-L
Eck-Vakuumventil	LCPV25EK, BOC Edwards
Gleichspannungsquelle	HCN-Serie 350-12500, F.u.G. Elektronik GmbH
Leistungswiderstände	100 Ω , RS Components GmbH
Massendurchfluss-Controller	Metaline Controller HFC-302, Hastings
Massendurchflussmesser	Metaline Massflowmeter HFM-300, Hastings
Vakuumpumpe	E2M18, Edwards

Chemikalien/Materialien

1,3-Butadien	p.a., Fluka Chemie AG
1-Buten	p.a., Fluka Chemie AG
Argon	Messer-Griesheim/AirLiquide
Au ₅₅ (PPh ₃) ₁₂ Cl ₆	Universität Essen
Bortrifluoriddiethyletherat	p.a., Fluka Chemie AG
Calciumchlorid	techn., Roth
cis-2-Buten	p.a., Fluka Chemie AG
Dichlormethan	p.a., Fisher Chemicals
Druckluft	Dust-Off, Plano
Ethanol	p.a., Roth
Gerbsäure	95% Acros Organics
Gold	Reinstgold, Barren, DEGUSSA
Helium	Messer-Griesheim/AirLiquide
Hexachloroplatin(IV)säure	Universität Essen
iso-Butan	p.a., Fluka Chemie AG
iso-Buten	p.a., Fluka Chemie AG
Kaliumcarbonat	p.a., Fluka Chemie AG
Kohlendioxid	Messer-Griesheim/AirLiquide
Kohlenmonoxid	Messer-Griesheim/AirLiquide
Methan	Messer-Griesheim/AirLiquide
Na-Sulfanilat	Universität Essen
Natriumborhydrid	p.a., Merck
Natriumsalz des trisulfonierten	Universität Essen
Triphenylphosphins	
n-Butan	p.a., Fluka Chemie AG
Rhodiumchlorid Trihydrat	p.a., Fluka Chemie AG
Salpetersäure	konz., p.a., Fluka Chemie AG
Salzsäure	37%, p.a., Fluka Chemie AG
Sauerstoff	Messer-Griesheim/AirLiquide
Schwefelsäure	96%, p.a., Fluka Chemie AG

Silizium-Wafer	60 Ω , 90 μm , Shimatsu
Stickstoff	Messer-Griesheim/AirLiquide
Stickstoffmonoxid	Messer-Griesheim/AirLiquide
TEM-Kupfergrid	300 mesh, Kohlenstofffilm ohne/ mit Löcher(n), Plano
Tetrachlorogold(III)säure	Universität Essen
Tetrachloropalladium(II)säure	Universität Essen
trans-2-Buten	p.a., Fluka Chemie AG
<i>tri</i> -Natriumcitrat Dihydrat	p.a., Fluka Chemie AG
Triphenylphosphin	p.a., Merck
vollentsatztes (VE) Wasser	Universität Essen
Wasserstoff	Messer-Griesheim/AirLiquide
Wasserstoffperoxid	30%, p.a., Fluka Chemie AG

Symbole und Abkürzungen

Ω	Ohm
A	Ampere
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer
AFM	Atomic Force Microscope/y, Rasterkraftmikroskop(ie)
Au ₅₅	[Au ₅₅ (PPh ₃) ₁₂ Cl ₆]-Cluster
E	Energie
E _A	Aktivierungsenergie
et al.	et altera (und andere)
h	Stunde
HRTEM	High Resolution/hochauflösende Transmissions- elektronenmikroskop(ie)
I	Stromstärke
I _{Brennstrom}	Brennstrom
konz.	konzentriert
kV	Kilovolt
M	Magische Zahl
m	Masse
min	Minute(n)
n	Anzahl
p	(Reaktor-)Druck
p.a.	pro analysi (zur Analyse)
PA66	Polyamid 66 (Nylon)
PE	Primärelektronen
PMMA	Polymethylmethacrylat
r	Radius
RE	Rückgestreute Elektronen
REM	Rasterelektronenmikroskop(ie)
RKM	Rasterkraftmikroskop(ie)
s	Sekunde
sccm	Standard Kubikzentimeter

SE	Sekundärelektronen
sec	Sekunde(n)
S _{Elektroden}	Elektrodenabstand
SEM	Scanning Electron Microscope/y, Rasterelektronen- mikroskop(ie)
STM	Scanning Tunneling Microscope/y, Rastertunnelmik- roskop(ie)
T	Temperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskop(ie)
TPP	Triphenylphosphin
TPPMS	monosulfoiertes Triphenylphosphin
TPPTS	trisulfoiertes Triphenylphosphin
U	elektrische Spannung
U _b	Beschleunigungsspannung
U _{Brennsp.}	Brennspannung
V	Volt
VE	vollständig entionisiert
W	Watt
XPS	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie
λ	Wellenlänge, Luftkraftstoffverhältnis

Literaturverzeichnis

- [1] G. Schmid (Hrsg.), Clusters and Colloids, From Theory to Application, VCH, Weinheim, 1994
- [2] U. Kreibitz, M. Vollmer, Optical Properties of Metal Clusters, Springer-Verlag, Heidelberg, 1995
- [3] H. Brune, H. Ernst, A. Grunwald, W. Grünwald, H. Hofmann, H. Krug, P. Janich, M. Major, W. Rathgeber, G. Schmid, U. Simon, V. Vogel, D. Wyrwa, Nanotechnology - Assessment and Perspectives, Springer-Verlag, Berlin, 2006
- [4] U. Simon, Habilitation, Essen, 1999
- [5] J. G. Ulan, W. F. Maier, J. Org. Chem., 1987, 52, 14, 3133
- [6] J. D. Aiken III, R. G. Finke, J. Mol. Cat. A 1999, 145, 1
- [7] B. C. Gates, Chem. Rev., 1995, 95, 511
- [8] G. A. Ozin, S. A. Mitchell, Angew. Chem., 1983, 95, 706
- [9] L. N. Lewis, Chem. Rev., 1993, 93, 2693-2730
- [10] G. Schmid, Chem. Rev., 1992, 92, 1709
- [11] G. Schmid, S. Emde, V. Maihack, W. Meyer-Zaika, St. Peschel, J. Mol. Catal. A, 1996, 107, 95
- [12] G. Schmid, Th. Sawitowski in Neue Materialien für innovative Produkte – Entwicklungstrends und gesellschaftliche Relevanz, Wissenschaftsethik und Technikfolgenbeurteilung Bd. 3, (Hrsg.: H. Harig, C. J. Langenbach), Springer-Verlag, Berlin, 1999
- [13] <http://www.inm-gmbh.de>
- [14] <http://www.continental.de>
- [15] <http://www.lotusan.de>
- [16] <http://www.villeroy-boch.com>
- [17] <http://www.charite.de>
- [18] <http://www.biochem-ek.medizin.uni-essen.de>
- [19] W. Barthlott, C. Neinhuis, Planta, 1997, 202, 1-8
- [20] R. Fürstner, C. Neinhuis, W. Barthlott, P. Walzel, Chemie Ingenieur Technik, 2000, 72, 972 – 973

- [21] W. Barthlott, Klima und Umweltforschung an der Universität Bonn, 1992, 117 – 120
- [22] http://www.pattempto.de/produkte/p_familie.html
- [23] F. Schulz, Dissertation, Essen, 2002
- [24] G. Schmid, V. Maihack, F. Lantermann, St. Peschel, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1996, 589
- [25] G. Schmid, A. Lehnert, U. Kreibig, Z. Adamczyk, und P. Belouschek, Zeitschrift Naturforschung 1990, 45b, 989
- [26] T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh and K. Tsijii, Am. Chem. Soc. Langmuir, 1996, 12, 9, 2125 – 2127
- [27] S. Emde, Dissertation, Essen, 1995
- [28] M. Harms, Dissertation, Essen, 1992
- [29] H.-P. Kormann, Dissertation, Essen, 2001
- [30] F. Lantermann, Dissertation, Essen, 1995
- [31] A. Lehnert, Dissertation, Essen, 1991
- [32] J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, Discuss. Farad. Soc., 1951, 11, 55
- [33] W. F. Maier, Angew. Chem., 1989, 101, 135
- [34] E. F. Meyer, R. L. Burwell, J. Am. Chem. Soc., 1963, 85, 2881
- [35] B. J. Joice, J. J. Rooney, P. B. Wells, G. R. Wilson, Discuss. Faraday Soc., 1966, 41, 223
- [36] J. N. Nudel, B. S. Umansky, R. O. Piagentini, E. A. Lombardo, J. Catal., 1984, 89, 362
- [37] C. M. Pradier, Y. Berthier, J. Catal., 1991, 129, 356
- [38] S. D. Jackson, J. Catal., 1996, 162, 10
- [39] A. C. Krauth, G. H. Bernstein, E. E. Wolf, Catal. Lett., 1997, 45, 177
- [40] Public Law 91 – 604, CFR 35/219/II, USA – Federal Register, 1972, 37, Nr. 221, Part II, 24250
- [41] J. Robbins, Mater. Edge, 1988, 6, 17
- [42] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Environmental Catalysis, Wiley-VCH, Weinheim, 1999
- [43] E. Koberstein, Chem., i. u. Zeit, 1984, 18, 37

- [44] N. Metz, Personenwagen – Abgasemissionen im Spurenbereich, ATZ, 1984, 86, 425
- [45] R. schwarz, B. Blaich, Autoelektrik, Autoelektronik am Ottomotor, Bosch, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1994
- [46] H. Müller, K. Wenzlawski, Vergleichsmessungen zum Kraftstoffverbrauch an einem Ottomotor mit Einspritz- und Vergaserausrüstung im instationären und stationären Betrieb, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1980
- [47] K. C. Taylor, Catalytic Science Technology, Springer-Verlag, Berlin, 1984
- [48] E. Koberstein, Umwelt, 1987, 10, 432
- [49] N. Anyadike, Met. Bull. Month., 1996, 306, 17
- [50] <http://www.sauberbrenner.at>
- [51] D. Wyrwa, Diplomarbeit, Essen 2001
- [52] CD-Römpp, Cemielexikon, Vers. 1.0, Thieme, 1998
- [53] V. K. Maihack, Dissertation, Essen, 1996
- [54] P. Chini, Gazz. Ceim. Ital., 1979, 109, 225
- [55] G. Schmid, Endeavour, 1990, 14, 172
- [56] G. Schmid, Chem. i. u. Zeit, 1988, 3, 85
- [57] E. Fitzer, W. Fritz, G. Emig, Technische Chemie, 4. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, 1995
- [58] A. Schlosser, Heterogene Katalyse, Chemische Taschenbücher, 1972
- [59] F. Bandermann, Vorlesungsscript Technische Chemie II, Universität Essen, 2000
- [60] M. Boudart, J. Mol. Catal., 1985, 30, 27
- [61] A. Hollemann, E. Wieberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101. Aufl., de Gruyter, Berlin, New York, 1995
- [62] B. Poelsema, L. S. Braun, K. Lenz, L. K. Verheij, G. Cosma, Surf. Sci., 1986, 171, 395
- [63] H. Conrad, G. Ertl, E. E. Latta, Surf. Sci., 1974, 41, 435
- [64] <http://www.techem.ruhr-uni-bochum.de>
- [65] <http://www.kfztech.de>
- [66] M. Nonnenmann, ATZ, 1989, 91, 185

- [67] BMW-AG, München, 2004
- [68] M. Boudart, Chem. Rev., 1995, 95, 661
- [69] J. J. Rooney, J. Mol. Catal., 1985, 31, 147
- [70] J. M. Cogen, W. F. Maier, Langmuir, 1987, 3, 5, 830
- [71] Brockhaus, „ABC der Physik“, Band 1 und 2, 2. Verbesserte Auflage, VEB F. A. Brockhaus Verlag Leipzig, DDR, 1989
- [72] Fraunhofer-Gesellschaft: Oberflächenmodifizierung, <http://www.igb.fhg.de/GVT/dt/Modifizierung.html>, 1999
- [73] H. Pfreundschuh, Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, 1987
- [74] Gerthsen, Kneser, Vogel, Physik, 16. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1989
- [75] M. Modigell, J. Prölß, Chemie Ingenieur Technik, 2000, 72, 871-875
- [76] K. Fichtel, B. Führmaier, W. Knorr, R. Wörle, Pyrolyse von Abfallstoffen, Schriftreihe Abfallwirtschaft, 1975
- [77] H. Li, A. Belkind, F. Jansen, Z. Orban, Surface and Coatings Technology, 1997, 92, 171 – 177
- [78] B. Garke, Chr. Edelmann, M. Ehrt, Vacuum, 1996, 47, 4, 383 – 390
- [79] R. A. Hafer, Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie, Teil II „Oberflächenmodifikation durch Teilchen und Quanten, Springer Verlag
- [80] <http://www.wikipedia.de>
- [81] D. Gerlach, Das Lichtmikroskop, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1979
- [82] T. Reuter, Dissertation, Essen, 2004
- [83] P. J. Goodhew, F. J. Humphrey, Electron microscopy and analysis, Taylor and Francis, sec. Edition, 1988
- [84] S. L. Flegler, J. W. Heckman, K L. Klomparens, Elektronenmikroskopie, Spektrum, Heidelberg 1995
- [85] D. B. Williams, C. B. Carter, Transmission Electron Microscopy, Plenum Press, New York, 1996
- [86] H. Föll, Funkschau, 20, 1981
- [87] HRTEM-Course for CLUPOS, Version 1.0
- [88] G. L. Hornyak, S. Peschel, Th. Sawitowski, G. Schmid, Micron., 1998, 29, 183

- [89] J.-O. Malm, J.-O. Bovin, A. Petford-Long, D. J. Smith, G. Schmid, N. Klein, *Angew. Chem.*, 1988, 100, 580
- [90] G. Schmid, A. Lehnert, J.-O. Bovin, *Angew. Chem.*, 1991, 103, 852
- [91] L. Reimer, G. Pfefferkorn, *Raster-Elektronenmikroskopie*, Springer Verlag, Heidelberg, 1973
- [92] W. Göpel, C. Ziegler, *Struktur der Materie: Grundlagen, Mikroskopie und Spektroskopie*, B.G. Teubner, Stuttgart, 1994
- [93] M. Wilson, K. Kannangara, G. Smith, M. Simmons, B. Raguse, *Nanotechnology, basic science and emerging technologies*, CRC Press LLC, Boca Raton, Florida, 2000
- [94] S. Neumeier, *Dissertation*, Essen, 2005
- [95] H. Li, A. Belkind, F. Jansen, Z. Orban, *Surface and Coatings Technology*, 1997, 92, 171 – 177
- [96] A. M. Gañán-Calvo, A. Barrero, *J. Aerosol Sci.*, 1999, 30, 1, 117 – 125
- [97] H. Ehrich, V. Buck, *Dünnschichttechnologie: Von der Vergütung von Oberflächen zu neuen Werkstoffen*, AG Dünnschichttechnologie, Fachbereich Physik, Universität Duisburg-Essen
- [98] A. H. Lefebvre, *Atomization and Sprays*, Hemisphere Publishing Corporation, 1989
- [99] W. Tauscher, *Aerosol Technologie*, Verlag für Chemische Industrie, 1981, 156-157
- [100] *Handbuch zur Airbrush-Pistole HP-200*, Version 07/01, Best.-Nr. 243779, Conrad Electronic
- [101] A. Bahia, I. R. Harris, C. E. King, J. M. Winterbottom, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 1994, 60, 337
- [102] A. Bahia, I. R. Harris, J. M. Winterbottom, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 1994, 60, 347
- [103] P. Kripylo, H. Strecha, G. Müller, *Chem. Tech.*, 1980, 32, 10, 531
- [104] Y. Okamoto, K. Fukino, T. Imanaka, S. Teranishi, *J. Catal.*, 1982, 74, 173
- [105] E. Nishimura, Y. Inoue, I. Yasumori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1975, 48, 3, 803
- [106] D. Reinig, D. Hönicke, J. Gaube, *Chem. Ing. Tech.*, 1991, 63, 8, 839

- [107] T. Haas, J. Gaube, Chem. Eng. Technol., 1989, 12, 45
- [108] C. Herion, Chem. Rundschau, 1994, 34, 7
- [109] J.-P. Boitiaux, J. Cosyns, M. Derrien, G. Léger, Hydrocarb. Process., 1985, 3, 51
- [110] Chem. Technik, 1993, 45, 3, 195
- [111] G. Eisenbrand, M. Metzeler, Toxikologie für Chemiker, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1994
- [112] C. H. F. Peden, D. W. Goodman, J. Phys. Chem., 1986, 90, 1360
- [113] I. Langmuir, Trans. Faraday Soc., 1922, 17, 672
- [114] T. Engel, G. Ertl, Adv. Catal., 1975, 28, 1
- [115] S. H. Oh, G. B. Fisher, J. E. Carpenter, D. W. Goodman, J. Catal., 1986, 100, 360
- [116] N. W. Cant, P. C. Hicks, B. S. Lennon, J. Catal., 1978, 54, 372
- [117] G. J. Hutchings, A. A. Mirazae, M. R. H. Siddiaui, S. H. Taylor, R. W. Joyner, Appl. Catal., 1998, 166, 143
- [118] S. H. Oh, R. M. Sinkevitch, J. Catal., 1993, 142, 254
- [119] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. J. Genet, B. Delmon, J. Catal., 1993, 144, 175
- [120] S. D. Gardner, G. B. Hoflund, B. T. Upchurch, D. R. Schreyer, E. J. Kielin, J. Catal., 1991, 129, 114
- [121] M. Haruta, Catal. Today, 1997, 36, 153
- [122] S. Tsubota, A. Chiorino, M. Haruta, F. Boccuzzi, J. Phys. Chem., 1996, 100, 3625
- [123] M. A. Bollinger, M. A. Vannice, Appl. Catal., 1996, 8, 417
- [124] A. Knell, P. Barnickel, A. Baiker, A. Wokaun, J. Catal., 1992, 137, 306
- [125] M. Haruta, T. Kobayashi, S. Tsubota, S. Ueda, Stud. Surf. Sci. Catal., 1993, 75, 2657
- [126] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Ijima, J. Catal., 1989, 115, 301
- [127] A. M. Visco, A. Donato, C. Milone, S. Galvagno, React. Kin. Catal. Lett., 1997, 61, 219

- [128] F. E. Wagner, S. Galvagno, C. Milone, A. M. Visco, L. Stivano, S. Calogero, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1997, 93, 3403
- [129] D. Thompson, New Advances in Gold Catalysis, Consultant to World Gold Council and Technical Editor, Gold Bull., Newlands, The Village, Whitchurch Hill, Reading, RG8 7PN
- [130] M. Peukert, F. P. Coenen, H. P. Bonzel, Surf. Sci., 1984, 141, 515
- [131] D. H. Parker, B. E. Koel, J. Vac. Sci. Technol. A, 1990, 8, 2585
- [132] D. D. Eley, P. B. Moore, Surf. Sci., 1978, 76, 599
- [133] J. J. Pireau, M. Liehr, P. A. Thiry, J. P. Delrue, R. Caudano, Surf. Sci., 1984, 141, 221
- [134] H. Ron, I. Rubinstein, Langmuir, 1994, 10, 4566
- [135] B. Koslowski et al., Surf. Sci, 2001, 475, 1
- [136] H.-G. Boyen, G. Kästle, F. Weigl, B. Koslowski, C. Dietrich, P. Ziemann, J. P. Spatz, S. Riethmüller, C. Hartmann, M. Möller, G. Schmid, M. G. Garnier, P. Oelhafen, Science, 2002, 297, 1533
- [137] J. M. Driessen, E. K. Poels, J. P. Hindermann, V. Ponec, J. Catal., 1983, 82, 26
- [138] M. L. Poutsma, L. F. Elek, D. A. Ibarbia, A. P. Risch, J. A. Rabo, J. Catal., 1978, 52, 157
- [139] H. Deligianni, R. L. Mieville, J. B. Peri, J. Catal., 1985, 95, 465
- [140] S.-Y. Wang, S. H. Moon, M. A. Vannice, J. Catal., 1981, 71, 167
- [141] Y. A. Ryndin, R. F. Hicks, A. T. Bell, Y. I. Yermakov, J. Catal., 1981, 70, 287
- [142] F. van Delft, B. E. Nieuwenhuys, J. Siera, R. M. Wolf, ISIJ Intern., 1989, 29, 550
- [143] H. Hendrickx, B. E. Nieuwenhuys, Surf. Sci., 1986, 175, 185
- [144] B. E. Nieuwenhuys, Surf. Sci., 1983, 126, 307
- [145] J. Eley, Met. Bull. Month., 1995, 295, 46
- [146] J. Abthoff, H. D. Schuster, C. Noller, Concept of Catalytic Exhaust Emission Control for Europe, SAE 880319
- [147] M. Chiron, Stud. Surf. Sci. Catal., 30, 1, 1987
- [148] H. Bosch, F. Janssen, Catal. Today, 2, 369, 1988
- [149] DGMK Research Report, 616-1, 2003

- [150] A. Fritz, V. Pitchon, *Appl. Catal. B*, 13,1, 1997
- [151] F. Nakashjima, I. Hamada, *Catal. Today*, 29, 109, 1996
- [152] P. Fozatti, L. Lietti, *Heter. Chem. Rev.*, 3, 33, 1996
- [153] J. P. Bodanese, M. Santos, *Braz. J. Phys.*, 34, 2A, 2004
- [154] G. Schmid, R. Boese, R. Pfeil, F. Bandermann, S. Meyer, G. H. M. Calis, J. W. A. van der Velden, *Chem. Ber.*, 1981, 114, 3634

Veröffentlichungen

1. *One-Dimensional Arrangements of Metal Nanoclusters*
D. Wyrwa, N. Beyer, G. Schmid, Nano Lett., 2002, 2, 419
2. *Small Dimensions and Material Properties. A Definition of Nanotechnology.*
M. Decker, H. Ernst, H. Fuchs, W. Grünwald, A. Grunwald, H. Hofmann, M. Mayor, W. Rathgeber, G. Schmid, U. Simon, D. Wyrwa, Europäische Akademie zur Erfolgung von Folgen wissenschaftlich-technischer Entwicklungen – Bad Neuenahr-Ahrweiler GmbH, 2003
3. *Nanotechnology – Assessment and Perspectives*
H. Brune, H. Ernst, W. Grünwald, A. Grunwald, H. Hofmann, P. Janich, H. Krug, M. Mayor, W. Rathgeber, G. Schmid, U. Simon, V. Vogel, D. Wyrwa, Springer-Verlag, Berlin, 2006

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Daniel Wolfgang Wyrwa
Geburtsdatum: 08. Februar 1976
Geburtsort: Essen
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Schulausbildung

1982 – 1986 Herder-Grundschule in Essen
1986 – 1995 Alfred-Krupp-Gymnasium in Essen
Mai 1995 Erwerb der Allgemeinen Hochschulreife

Wehr-/Zivil-/Ersatzdienst

Aug. 1995 – Aug. 1996 Zivildienst beim Caritas-Verband für die Stadt Essen und bei der Diakonie in Essen

Hochschulstudium

Oktober 1996 Diplomstudium Chemie (DII) an der Universität Essen mit Schwerpunkt Materialwissenschaften
März 1999 Diplom-Vorprüfung
März 2001 Diplomprüfung mit viertem Prüfungsfach Technische Chemie
Gesamtnote: „Mit Auszeichnung“
Mai – Oktober 2001 Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Schmid mit dem Thema „Darstellung und Charakterisierung eindimensionaler Anordnungen von Goldclustern“
Note: „sehr gut“

März 2002 – Dez. 2005	Promotion am Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Schmid mit dem Thema <i>„Übergangsmetall-Nanopartikel auf Edelstahloberflächen als neue Heterogenkatalysatoren“</i>
-----------------------	---

Berufserfahrung und Nebentätigkeiten

Feb. 1999 – Nov. 1999	Studienbegleitende Tätigkeit als studentische Hilfskraft im Anorganisch Chemischen Grundpraktikum am Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen
April – Oktober 2000	Studienbegleitende Tätigkeit als studentische Hilfskraft im Anorganisch Chemischen Praktikum für Fortgeschrittene am Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen
Jan. 2002 – Aug. 2004	Leitung und Betreuung der Praktika „Anorganische Chemie für Fortgeschrittene“, „Anorganische Chemie für Fortgeschrittene (Lehramt)“, „Chemie für Physiker“, sowie „Instrumentelle Analytik für Chemieingenieure“ als wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen
Jan. 2002 – Juni 2005	Tätigkeit als wissenschaftlicher Assistent in der Projektgruppe „Nano“ der Europäischen Akademie zur Erforschung von Folgen wissenschaftlich-technischer Entwicklungen GmbH in Bad Neuenahr-Ahrweiler (Rheinland-Pfalz)